

Série A, n° 1456

N° d'ordre :

3223

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René RAMBAUD

Agrégé de l'Université

1^{re} Thèse. — LES TRANSPOSITIONS INTRAMOLÉCULAIRES
DE L'ACIDE VINYLGLYCOLIQUE ET
DE SES DÉRIVÉS.

2^{me} Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1934 devant la Commission d'Examen.

21 MARS 1934

MM. LESPIEAU, *Président*,

DUPONT, }

BRUHAT, }

Examineurs.

1934

IMPRIMERIE LES PRESSES MODERNES

96, Galerie Beaujolais, 96

PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551815_0080

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i> ..	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	Emile PICARD.	PECHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	†	Electrotechnique générale.	Eugène BLOCH... †	Physique théorique et physique céleste.
G. BERTRAND....	†	Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M ^{me} P. CURIE... †	†	Physique générale.	E. DARMOIS....	Physique.
M. CAULLERY... †	†	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
G. URBAIN..... †	†	Chimie générale.	A. DUFOUR..... †	Physique (P. C. N.).
Emile BOREL.... †	†	Calcul des probabilités et Physique mathém.	L. DUNOYER....	Optique appliquée.
L. MARCHIS.... †	†	Aviation.	A. GUILLIERMOND. †	Botanique (P. C. N.).
Jean PERRIN... †	†	Chimie physique.	M. JAVILLIER... †	Chimie biologique.
H. ABRAHAM... †	†	Physique.	L. JOLEAUD....	Paléontologie.
E. CARTAN..... †	†	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY ...	Zoologie.
M. MOLLIARD... †	†	Physiologie végétale.	H. MOUTON....	Chimie physique.
L. LAPIQUE.... †	†	Physiologie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
E. VESSIOT.... †	†	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Henri VILLAT... †	Mécanique des fluides et applications.
A. COTTON..... †	†	Physique.	Ch. JACOB..... †	Géologie.
J. DRACH..... †	†	Analyse supérieure.	P. PASCAL..... †	Chimie minérale.
Charles FABRY... †	†	Physique.	M. FRÉCHET.... †	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles PÉREZ... †	†	Zoologie.	E. ESCLANGON... †	Astronomie.
Léon BERTRAND. †	†	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
E. BLAISE..... †	†	Chimie organique.	H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU... †	†	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.... †	†	Physiologie comparée.	PAUTHENIER ...	Physique (P. C. N.).
E. RABAUD.... †	†	Biologie expérimentale.	DE BROGLIE... †	Théories physiques.
P.-A. DANGEARD. †	†	Botanique.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
V. AUGER..... †	†	Chimie appliquée.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD... †	†	Chimie minérale.	LABROUSTE ...	Physique du Globe.
Paul MONTEL... †	†	Mécanique rationnelle.	PRENANT	Zoologie.
P. WINTREBERT. †	†	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM. †	†	Botanique.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
O. DUBOSCQ... †	†	Biologie maritime.	COMBES	Sciences naturelles (P.C.N.).
G. JULIA..... †	†	Mécanique analytique.	GARNIER	Mécanique rationnelle.
C. MAUGUIN... †	†	Minéralogie.	PÉRÉS	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.		Pétrographie.	HACKSPILL ...	Chimie (P. C. N.).
H. BÉNARD.... †	†	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER	Physiologie générale.
A. DENJOY.... †	†	Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT ...	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.... †	†	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
			G. RIBAUD.... †	Hautes températures.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA FEMME

A MES PARENTS

A LA MEMOIRE DE MONSIEUR M. BOURGUEL

A MONSIEUR A. KIRRMANN

qui furent successivement mes maitres
Hommage de profonde reconnaissance.

Les Transpositions Intra-moléculaires

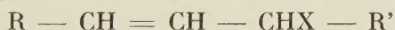
de

l'acide Vinylglycolique

et de ses dérivés

INTRODUCTION

Lorsqu'on provoque des réactions de double décomposition sur une molécule non saturée, α substituée, de formule :



on peut obtenir deux séries de produits. Les uns répondent au type :



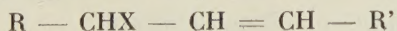
ils sont dits *normaux*.

Les autres dérivent du schéma γ substitué :



et peuvent être considérés comme issus des précédents par une migration intra-moléculaire du substituant Y, avec déplacement simultané de la liaison double. On les qualifie d'*anormaux*.

C'est cette réaction anormale, dont il existe des exemples nombreux, ainsi que l'isomérisation directe qui lui correspond qu'on nomme *transposition allylique*. On désigne également sous ce terme la migration inverse qui, à partir de dérivés :

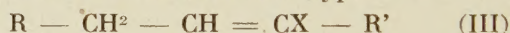


peut donner naissance, soit à des produits normalement substitués (II), soit à leurs isomères anormaux (I).

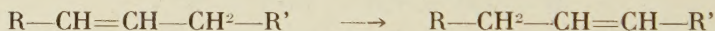
L'étude de l'influence que peut jouer la nature des radicaux R et R' sur la stabilité des dérivés normaux et anormaux, c'est-à-dire sur l'orientation des réactions susceptibles de leur donner naissance, a déjà été entreprise. Notre travail a pour but d'y ajouter quelques précisions nouvelles et de déterminer, en particulier, les effets de la présence en R' d'un groupement nitrile, acide, ou ester sur le sens d'un certain nombre de réactions au cours desquelles une transposition allylique est possible.

Nous avons constaté :

- a) Que cette présence n'est nullement favorable à la migration γ - α des substituants X ou Y, supposés négatifs.
- b) Qu'elle gêne nettement la migration α - γ de ces mêmes substituants.
- c) Qu'elle tend, dans plusieurs cas, à substituer à cette dernière, une migration différente : celle de l'hydrogène de CHX (ou CHY.) Elle favorise alors la formation de dérivés isomères d'un troisième type :



Des isomérisations par transport d'hydrogène (sur lesquelles nous reviendrons au chapitre IV) ont déjà été constatées à de nombreuses reprises. La presque totalité des cas observés concerne la migration :



où l'hydrogène, étant le seul substituant en α , et par suite le seul susceptible de subir la migration allylique, il n'y a pas de sélectivité possible.

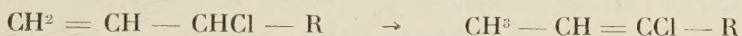
Plus rares sont les cas, analogues aux nôtres, où la migration de H peut s'effectuer, et s'effectue, de préférence à celle d'un substituant négatif X fixé sur le même carbone que lui. Les seuls exemples jusqu'ici connus concernent l'isomérisation.



encore la migration de l'hydrogène n'y est-elle qu'hypothétique, et suivie de la cétonisation d'un énol transitoire supposé.

Nous apportons deux nouveaux exemples de cette isomérisation alcool-cétone, dont l'un, celui des nitriles, est assez inattendu dans les conditions où on l'observe.

En outre nous avons pu mettre en évidence des cas de migration privilégiée d'hydrogène beaucoup plus nets que les précédents. Dans les α chloro-vinylacétates, contrairement à ce qu'on pourrait attendre d'après l'étude des α bromures analogues, [bien qu'on sache toutefois que Cl est moins mobile que Br] les migrations d'halogène sont extrêmement restreintes. Dans la presque totalité des cas, c'est l'hydrogène en α qui subit la transposition allylique, donnant ainsi naissance avec une remarquable facilité aux isomères α chloro-crotoniques des produits initiaux, en l'absence de tout produit γ chloré :



Cette isomérisation, à la différence de la transformation alcool-cétone, n'est masquée par aucune altération ultérieure du produit final. Elle offre l'exemple le plus indiscutable que l'on connaisse de migration *sélective* de l'hydrogène.

Dans les alcools comme dans les chlorures, le transport d'hydrogène d' α en γ s'effectue surtout sous l'influence des alcalis. Nous montrons qu'il peut se produire également sous celle de l'acide acétique et de l'acétate de soude. Il se fait plus difficilement en milieu acide ; pourtant nous l'avons observé même avec PBr_3 , dans l'étude des nitriles-alcools.

*
**

Notre exposé se divise en deux parties. Dans la première nous donnons, sans nous apesantir sur les détails expérimentaux, les résultats de nos recherches sur les isomérisations, et en développons le côté théorique. Nous réservons la seconde partie au côté technique de ces recherches, ainsi qu'à la description d'un certain nombre de produits nouveaux qu'elles nous ont permis d'obtenir.

Cette étude a été toute entière poursuivie à la Faculté des Sciences de Bordeaux, dans le laboratoire de M. A. Kirrmann, professeur de Chimie Minérale et de Chimie Physique.

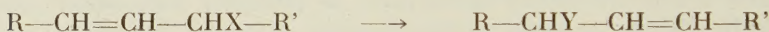
M. Kirrmann n'a rien épargné de ce qui pouvait nous faciliter la tâche, tant par ses conseils et ses encouragements, que par la générosité avec laquelle il a mis à notre disposition appareils et produits. Nous le prions d'agréer ici l'expression de notre sympathie respectueuse et de notre très vive gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

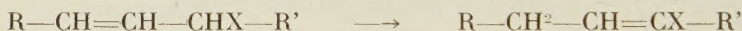
Etude des Isomérisations

Généralités

Les isomérisations qui font l'objet de notre travail peuvent être classées en deux groupes suivant qu'elles sont dues à une migration de groupe négatif :



ou à la transposition d'un atome d'hydrogène :



Elles feront donc l'objet de deux chapitres distincts.

Sans pour l'instant discuter la valeur précise qu'il faut attribuer à ces termes, nous conviendrons, pour la commodité de l'exposé, d'adopter, pour ces isomérisations, les dénominations qu'utilisent déjà Lowry (1) et Burton (2). Nous dirons, lorsqu'une migration d'hydrogène se manifeste, que nous sommes en présence d'une *prototropie* ; qu'une isomérisation par *anionotropie*, au contraire, résulte du transport d'un groupe négatif.

Les réactions où nous n'avons constaté ni anionotropie, ni prototropie, c'est-à-dire les réactions *normales*, seront traitées dans un chapitre à part.

*
**

Tous les produits qui ont servi à nos recherches dérivent d'une matière première unique : le nitrile α oxy-vinylacétique (nitrile vinylglycolique) ;



Par hydratation nous sommes passé à l'acide-alcool :



et, en milieu alcoolique, aux esters :



Les α oxy-nitriles, acide, esters ont été les points de départ de toute une série de réactions dans lesquelles nous nous sommes efforcé, laissant le groupe terminal intact, de substituer à l'hydroxyle alcoolique, un autre groupe négatif [Cl, Br, CH^3COO , $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{N}$.]

De façon générale, les résultats sont qualitativement les mêmes, que l'on opère sur les nitriles, les esters, ou les acides. Particulièrement nets avec les esters par suite de la stabilité du groupe COOAlc , ils sont plus difficiles à observer avec les acides et les nitriles, moins résistants aux actions énergiques ou prolongées.

Nous ne séparerons l'étude de chaque cas expérimental que lorsque des résultats franchement divergents nous y obligeront et, ces cas mis à part, nous traiterons parallèlement les trois réactions jumelles sur les nitriles, les acides et les esters.

De même, nous avons répété la majorité de nos essais sur les esters en partant des trois homologues méthylique, éthylique, et propylique. Nous grouperons leurs résultats puisqu'ils furent, au rendement près, identiques dans les trois séries d'opérations.

*
**

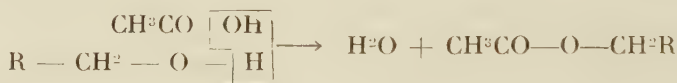
Un résumé final, en forme de tableau dépliant, permet de relier entre eux nos divers produits, et de suivre avec aisance l'enchaînement ainsi que l'orientation de toutes les réactions effectuées.

CHAPITRE I

Réactions normales

1. Acétylation directe des alcools :

α Alcools : L'action de l'anhydride acétique sur les alcools, en présence de quelques gouttes de SO^1H^2 ou d'un peu de CH^3COONa sec, est, si l'on peut dire, normale par nature. Prévost (3) a en effet montré que l'acide acétique estérifie les alcools, non pas à la façon des acides minéraux, en leur enlevant l'oxhydrile entier, mais de la manière suivante :



Dans ces conditions, la valence libre qui apparaît sur le reste de la molécule d'alcool, après le départ de l'hydrogène, est localisée sur l'oxygène et non sur le carbone. Il n'y a, par suite, aucune raison pour que l'acétylation conduise au produit γ substitué, le radical acétyle n'ayant qu'une seule possibilité de soudure.

Nous avons, soit par la méthode de Skraup, soit par celle à l'acétate de soude, acétylé le nitrile vinylglycolique, l'acide lui-même et ses esters méthylrique et éthylique ; dans tous les cas nous avons eu, comme il fallait s'y attendre, des réactions totalement normales et obtention, avec des rendements satisfaisants, d' α acétines seules.

Ces acétines sont extrêmement résistantes à l'isomérisation. Nous avons essayé d'y produire des migrations du groupe acétyle, en les chauffant longuement en présence de quelques gouttes de PBr^3 à 180° . Aucune transformation ne s'était produite après 24 heures. Un essai de transposition par l'acide acétique à ébul-

lition, conformément aux indications de Meisenheimer (4) à donné peut-être un résultat, mais insuffisant, en tous cas, pour permettre d'isoler une γ acétine même après 36 heures de chauffe.

γ alcools : Nous n'avons jamais pu avoir de quantités importantes de ces alcools et nous avons dû nous borner à acétyler l'acide γ oxycrotonique trans. Cette réaction a fourni l'acétine normale attendue.



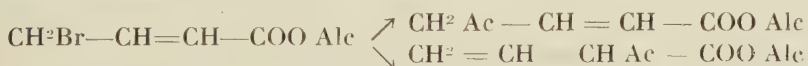
2. Acétylation indirecte des γ alcools par passage aux bromures :

A défaut des γ alcools eux-mêmes, nous avons eu entre les mains des quantités importantes de leurs esters bromés :



grâce auxquels nous avons pu passer avec aisance aux acétines par action de $\text{CH}^3\text{COO Na}$.

Dans cette transformation, la naissance d' α acétine peut parfaitement être envisagée puisqu'intervient effectivement la liaison $\text{C}-\text{X}$, influencée par la double liaison en α . On peut s'attendre à obtenir un mélange des deux acétines α et γ :



L'expérience a montré que seule l'acétine γ prenait naissance. La stabilité de l'isomère α dans des conditions identiques est suffisamment grande (voir ci-dessus) pour ôter toute idée d'une formation partielle d'une telle α acétine, suivie de sa transformation rapide par anionotropie. Nous sommes bien en présence d'une réaction totalement normale.

Nous n'avons pas étudié le nitrile $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, mais nous avons soumis à l'acétylation l'acide γ bromocrotonique $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. L'unique acétine obtenue est l'acétine γ normale, identique au produit de l'acétylation directe de l'acide γ alcool.

3. Saponification des α et γ acétines :

Réaction inverse de l'acétylation directe des alcools, son mécanisme n'entraîne pas, non plus, la libération d'une valence de carbone. Elle doit donc être normale ; elle l'est en effet.

Les α acétines conduisent avec facilité à l'acide vinylglycolique par saponification totale sous l'influence des alcalis étendus.

Les γ acétines, beaucoup plus résistantes donnent, après plusieurs jours de chauffe au B.M. avec de la potasse, un acide-alcool cristallisé, dont l'étude sera détaillée dans la partie expérimentale. Il possède tous les caractères d'un acide γ oxycrotonique trans, isomère synionique de l'acide vinylglycolique, et isomère stérique de l'acide γ oxy-crotonique de Lespieau (5), lequel doit être considéré comme cis.

4. Saponification des γ bromures :

On ne peut espérer, dans des diesters du type $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOAlc}$, saponifier l'halogène en respectant l'autre fonction ester, qu'en faisant appel à des réactifs très doux.

L'action de Ag OH , à froid, permet ainsi de passer, en quelques heures, aux alcools γ esters par une réaction totalement normale.

L'action de KOH ou de Ba(OH)^2 , au mélange réfrigérant, est rigoureusement inverse (6) : elle respecte le brome seul et conduit à l'acide γ bromocrotonique. A ébullition, les deux fonctions sont détruites, mais la réaction n'en reste pas moins normale puisque l'acide-alcool auquel on arrive est l'acide γ oxycrotonique trans.

Il est intéressant de remarquer qu'à température ambiante une partie seulement de l'ester bromé conduit à cet acide-alcool. Le reste donne, par une hydratation moins complète, l'oxyde :



résultat à rapprocher de celui de Meisenheimer (4) relatif à la saponification des chlorures $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2\text{Cl}$ et de A. Kirrmann (7) concernant l'action de l'hydrate d'argent sur le bromure d'allyle et le chlorure de β chlor-allyle.

5. Transformation des γ bromures en amines :

Très aisée, elle se produit complètement à froid, par simple mélange, au sein d'éther sec, des γ bromures avec de la diéthylamine anhydre.

Elle donne uniquement des γ amines, et est totalement normale.

6. Chloruration des alcools :

Alcools α : Les esters et le nitrile vinylglycolique réagissent très facilement sur SOCl_2 en présence de pyridine. On obtient uniquement et avec un rendement excellent les α chlorures attendus. Aucune trace d'isomère γ chloré n'a jamais pu être mise en évidence.

Nous avons également essayé de chlorer l'acide vinylglycolique lui-même, mais cet acide-alcool est trop fragile pour résister à l'action du réactif qui le carbonise violemment, même quand on modère l'attaque par dilution dans un solvant. D'autre part l'acide α chlorovinylacétique est un liquide, et, de ce fait, son isolement à partir de goudrons volumineux présente des difficultés expérimentales considérables. Nos essais, pour cette double cause, ont été infructueux.

Alcools γ : Nous n'avons réalisé l'action de SOCl_2 que sur l'acide γ oxycrotonique trans, seul γ alcool que nous ayons possédé en quantité suffisante.

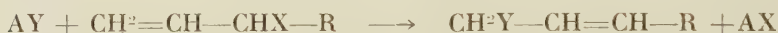
Les mêmes difficultés, rencontrées lors de la chloruration de l'acide vinylglycolique, se sont également présentées. Toutefois, comme d'acide γ chloré est cristallisé, nous avons pu être assez heureux pour en isoler, le purifier suffisamment, et le reconnaître avec certitude. Nous l'avons identifié avec l'acide γ chlorocrotonique de Braun (6).

La chloruration des alcools γ est donc, comme celle des α alcools, une réaction normale. La faiblesse du rendement ne nous permet cependant pas, dans ce cas comme dans le premier, de conclure à une normalité totale.

CHAPITRE II

Réactions anormales par anionotropie

Toutes les réactions de ce chapitre se ramènent au schéma ci-dessous :



1. Bromuration des alcools α :

Bouis (8) a étudié l'action de PBr^3 sur les carbinols et constaté l'existence d'une réaction complètement anormale. Un seul bromure prend naissance ; aucune trace de produit α halogéné ne peut être isolée.

Nous avons pu constater que dans le cas où R est un radical carbalcoxyle, l'allure du phénomène est sensiblement modifiée : les deux isomères α et γ bromés se forment. On peut obtenir l'un (l'anormal) à l'état de pureté absolue ; l'autre ne peut être isolé qu'à l'état de pureté relative (95 %) par suite de l'existence de plusieurs difficultés d'ordre expérimental, sur lesquelles nous reviendrons dans la deuxième partie.

L'une de ces difficultés — et non la moindre — est l'instabilité des α bromures à la chaleur. Se conservant relativement bien à température ordinaire, ils s'isomérisent, par migration allylique, en γ bromures lorsqu'on les soumet à une température d'une centaine de degrés.

L'étude de la bromuration de l'acide vinylglycolique nous a conduit à des résultats moins nets. La réaction est anormale puisqu'elle permet d'isoler de l'acide γ bromocrotonique, mais elle conduit, en outre, à des huiles assez abondantes, d'où il fut impossible d'isoler un produit défini quelconque. Ces huiles complexes se décomposent en grande partie à la distillation.

L'étude, enfin, du nitrile nous a amené à des observations inattendues. Le phénomène principal n'est pas la substitution d'un Br à un OH ; c'est une isomérisation du nitrile-alcool qui sera étudiée au chapitre suivant. Le peu de produits halogénés obtenus peut contenir, entre autres, les α et γ bromo-nitriles attendus, mais n'a pu être fractionné, ni par distillation, ni par cristallisation.

2. Transformation des α bromures :

En acétines : Un mélange d' α oxy-éthylène et d' α bromo-éthylène riche en bromure, soumis à l'action de l'acétate de soude, ne conduit à aucune portion d' α acétine, mais uniquement à du γ acétoxy-crotonate d'éthyle.

On ne peut en déduire, cependant, que la réaction est anormale. Elle s'effectue, en effet, à la faveur d'un chauffage assez prolongé au cours duquel l' α bromure est susceptible de s'isomériser avant de réagir. A ce point de vue, l'essai suivant est plus significatif.

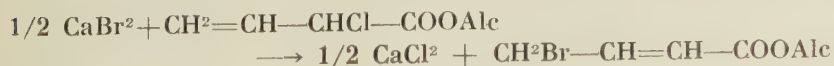
En alcools : AgOH réagit, à froid, sur les esters α bromés ou tout au moins sur la portion à 95 % de bromure α éthylène que nous avons pu isoler. Il ne se forme aucune quantité décelable d' α alcool. Par contre on peut recueillir 20 % du poids théorique de γ alcool, formé par anionotropie :



Dans les conditions où on opère, l' α bromure et l' α alcool sont séparément stables. Il n'y a donc pas eu transposition avant ou après la réaction, mais au cours de la réaction même.

3. Action de Ca Br^2 sur les α chlorures :

Par chauffage prolongé des esters α chloro-vinylacétiques avec du bromure de calcium sec, finement pulvérisé, on a remplacement intégral du chlore par le brome. On observe, en même temps, l'isomérisation totale du produit, et obtient en définitive les γ bromures crotoniques.



Dans les conditions expérimentales utilisées (chauffage au B.M.

pendant deux jours) on ne pouvait espérer isoler d' α bromures puisque ceux-ci s'isomérisent spontanément. Aussi ne faut-il pas conclure du résultat observé que les γ bromures sont seuls formés et que les bromures normaux ne prennent pas naissance au cours de la réaction. Il est au contraire indiscutable qu'il se produit des α bromovinylacétates. Ceux-ci présentent, à la différence des γ bromures isomères et des α chlorures initiaux, la particularité d'être fortement lacrymogènes. Or, après un certain temps de chauffe, on constate que le contenu du ballon où l'on fait l'attaque irrite violemment les yeux, puisqu'il perd cette propriété au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Il y a donc formation au cours des opérations d'une certaine quantité d' α bromures. Il nous semble cependant difficile de les isoler en arrêtant le chauffage avant la fin de la transformation.

Le nitrile α chloré est, lui aussi, sensible à l'action de CaBr_2 , mais avec une lenteur plus grande. Au bout de 120 heures de chauffe au B.M., on en retrouve encore les 2/3 intacts. Le reste s'est transformé en γ bromonitrile.

4. Action de HCl sur les α chlorures :

Nous signalons ici une isomérisation qui a son intérêt théorique encore que nous ne l'ayions constaté qu'incidemment. C'est le seul cas que nous ayions rencontré d'isomérisation par anionotropie dans l'étude des chlorures vinylacétiques.

En saponifiant l' α chloro-vinylacétate de méthyle dans le but d'isoler l'acide α halogéné, nous avons constaté la formation de très petites quantités d'acide γ chloro-crotonique cristallisé. Ce dernier a dû prendre très certainement naissance par isomérisation de l' α chloro-acide sous l'influence de l'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur de saponification. On sait en effet que HCl est favorable aux migrations allyliques par anionotropie (9).

L'intérêt de cette observation provient surtout du fait que ce n'est pas là la façon la plus courante pour l'acide α chloro-vinylacétique de se transformer. Nous verrons dans le chapitre suivant que son aptitude à s'isomériser par prototropie est infiniment plus grande.

CHAPITRE III

Réactions anormales par prototropie

Toutes les réactions de ce chapitre se ramènent au schéma suivant :



Elles concernent des chlorures et des alcools ; il est à remarquer qu'aucun exemple n'a été constaté de migration d'hydrogène dans le cas des bromures.

Nous signalons en outre, tout à la fin du chapitre, la réaction de l'hydrate d'argent sur les α chlorures vinylacétiques. Bien que le mécanisme n'en soit pas encore absolument éclairci, il est en effet hors de doute que cette réaction est intimement liée à la mobilité extrême de H dans ces composés.

A) PROTOTROPIE DANS LES CHLORURES

1. Action de la soude sur les α chlorures :

Elle est générale : tous les α chlorures vinylacétiques qu'ils soient ester, nitrile, ou acide, sont transformés en α chlorures crotoniques. Il n'y a pas saponification sensible de l'halogène, même avec les solutions alcalines tièdes et relativement concentrées.

La migration est le seul phénomène constaté lorsqu'on part de l'acide $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$. Elle est immédiate au point qu'il suffit de saturer l'acide libre par un excès de soude pour qu'on ne retrouve plus par acidulation et extraction à l'éther, que de l'acide α chloro-crotonique cristallisé.

Elle s'accompagne d'une saponification ou d'une hydratation

de la fonction terminale lorsqu'on part des esters ou du nitrile. Ces derniers composés se dissolvent assez rapidement dans les solutions alcalines sans qu'une quantité appréciable de chlore soit attaquée. On obtient toujours, en définitive, l'acide $\text{CH}_3\text{—CH=CCl—COOH}$, et parfois, lorsqu'on part du nitrile, des traces de l'amide correspondante.

En aucun cas, et quelles que soient les conditions expérimentales appliquées, nous n'avons pu obtenir la moindre trace de produit γ chloré. La prototropie domine toujours l'anionotropie et se produit de façon exclusive, lorsqu'on est en milieu alcalin.

2. Action de l'ammoniaque sur les esters α chlorés :

Les solutions ammoniacales provoquent également avec aisance la migration de l'hydrogène dans les esters α chloro-vinylacétiques. L'hydrolyse de la fonction ester est moins complète que lorsqu'on utilise la potasse ou la soude et on ne dépasse pas la formation d'amide, mais elle est aussi rapide et ne demande pas, à froid, plus d'une heure.

Jamais on ne constate la production d'amide γ chloro-crotonique : En milieu ammoniacal, comme en milieu alcalin, la prototropie se produit seule et de préférence à l'anionotropie.

3. Action de la diéthylamine sur les esters α chlorés :

Si l'on choisit une base suffisamment faible, la saponification du groupe ester n'a plus lieu, mais la prototropie subsiste : il en résulte une simple isomérisation du produit initial.

C'est ce que l'on constate avec la diéthylamine anhydre. A vrai dire, il y a une légère attaque de l'halogène (10 %) conduisant à une diéthylamine substituée qui ne peut être caractérisée en raison de sa faible quantité, mais le phénomène principal reste la transposition pure et simple de l' α chloro-vinyl-acétate en α chloro-crotonate.

4. Action de l'acétate de soude acétique sur les esters α chlorés :

Dans tous les exemples précédents, sauf dans une certaine mesure le dernier, se superpose à la prototropie observée dans la molécule chlorée, une modification de cette même molécule par le réactif : hydrolyse, saponification, ou saturation.

L'exemple ci-dessous met en évidence une migration d'hydrogène absolument nette, sans aucune réaction parasite.

Lorsqu'on chauffe les esters α chloro-vinylacétiques avec une solution acétique d'acétate de soude sec, dans les conditions où, normalement, on s'attendrait à voir se former une acétine, le chlore résiste à l'action de l'acétate de soude (cette résistance est d'ailleurs extrême non seulement vis-à-vis des acétates alcalins, mais aussi de l'acétate d'argent. Il y a décomposition de la molécule plutôt que perte d'halogène). Il ne se forme aucun produit acétylé, mais il y a transposition totale de l'ester mis en réaction en son isomère α chloro-crotonique :



5. Action des acides sur les esters et le nitrile α chlorés :

Il résulte de ce qui précède que les milieux basiques sont tous favorables à la prototropie — cela concorde d'ailleurs avec des observations antérieures — et qu'on peut encore observer des migrations d'hydrogène dans certains milieux, plutôt acides, telles que les solutions acétiques d'acétates alcalins.

Soumis à l'action des acides forts, nitrile et esters présentent moins de tendances à fournir des dérivés crotoniques α chlorés. On peut même, lorsqu'on se met en solution aqueuse chlorhydrique diluée, dans des limites de concentration assez restreintes, constater la disparition complète de la prototropie et l'apparition, par contre, d'une anionotropie légère. Nous avons déjà signalé ce fait au chapitre précédent (§ 4).

Mais la règle générale, en milieu acide quelconque et concentré, semble encore être la migration d'hydrogène avec obtention finale d'acide chloro-crotonique. Seulement les réactions sont beaucoup moins simples qu'en milieu alcalin. Comme l'hydrolyse des esters ou du nitrile α chloro-vinylacétiques en présence d'acides ne peut s'effectuer qu'à la faveur d'un chauffage assez prolongé, elle ne se borne pas au seul groupe terminal et s'accompagne de la saponification d'une partie importante de l'halogène, avec obtention d'huiles complexes à point d'ébullition élevé, qui enrobent les cristaux d'acide α chloro-crotonique et en rendent la purification difficile.

D'autre part l'hydrolyse du nitrile α chloré par HCl s'accompagne toujours de la saturation de la double liaison par une

molécule d'acide chlorhydrique et obtention, en quantité parfois prépondérante, d'une amide dichlorée.

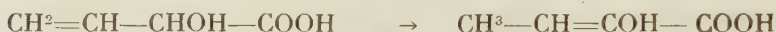
B) PROTOTROPIE DANS LES ALCOOLS

1. Action des bases sur les esters et l'acide α alcools :

Van Sleen (10) avait constaté, déjà, la transformation de l'acide vinylglycolique, sous l'action des alcalis, en acide propionylformique :



Cette isomérisation peut aisément s'interpréter, ainsi que l'a fait Tiffeneau dans un cas analogue (11), par une prototropie du genre de celle observée sur nos chlorures. On aurait tout d'abord la migration.



laquelle fournirait un émol de vie éphémère, se transformant immédiatement en cétone par une nouvelle transposition : cette dernière phase peut d'ailleurs être également interprétée comme une migration d'hydrogène, d'un atome d'oxygène à un atome de carbone.



La transformation de l'acide vinylglycolique est lente. Il faut plusieurs heures d'ébullition pour donner des quantités perceptibles d'acide cétonique. Nous avons pu mettre en évidence une migration analogue, mais beaucoup plus rapide en traitant par des solutions, même faiblement basiques, (CO^3K^2) non pas l'acide lui-même, mais ses esters éthylique ou méthyl-ique. Ceux-ci sont saponifiés en quelques minutes et fournissent des quantités comparables d'acide α alcool et d'acide α cétone isomères. Il y a là un phénomène de prototropie très net, la rapidité de la réaction ne permettant pas d'attribuer la présence de l'acide propionylformique à une transformation de l'acide vinylglycolique postérieure à sa mise en liberté.

Aucune trace d'acide γ alcool n'a jamais pu être isolée ce qui exclut toute idée d'une anionotropie possible.

Le rapprochement de ces résultats avec ceux fournis par la saponification des acétines α esters (p. 7) conduit à préciser

l'ordre dans lequel les deux groupes esters de ces derniers produits sont successivement attaqués par l'alcali.

Si la fonction acétyle était détruite la première, on aurait obtention d'esters α alcools, lesquels conduiraient, d'après ce qui précède, à un mélange d'acide-alcool et d'acide-cétone par attaque ultérieure. Or l'expérience montre que l'acide-alcool est seul obtenu : c'est donc qu'on ne passe pas par le stade ester α alcool. Ou bien, ce qui est peu probable, les deux fonctions sont simultanément atteintes, avec une égale rapidité, ou bien, plutôt, la fonction terminale est d'abord saponifiée avec obtention d'acide α acétylé. Ce dernier conduirait alors à l'acide-alcool par hydrolyse. On aurait la suite de réactions :



le groupe acétyle serait donc plus stable vis-à-vis des bases que les groupes esters méthylique ou éthylique.

2. Action des acides sur les α alcools :

Il était à prévoir, d'après l'étude des chlorures, que les migrations seraient beaucoup moins nettes lorsqu'on soumettrait les alcools à l'action des milieux acides.

Effectivement, il ne faut pas songer à isomériser — au moins rapidement — les esters α alcools en esters α cétoniques par ébullition avec des solutions acides : sinon ils seraient transformés dès leur naissance, étant donné qu'on les prépare en solution chlorhydrique concentrée et chaude. Ils résistent bien également aux solutions acides étendues, lesquelles les saponifient partiellement, en respectant leur fonction alcool.

Cependant Van Sleen (10) signale que l'acide vinylglycolique donne l'acide propionylformique, par ébullition prolongée avec des solutions acides, et nous avons plusieurs fois, nous-mêmes, constaté ce fait (cf. p. 47).

Il pourrait donc y avoir prototropie dans la molécule d'acide, en milieu non alcalin. L'exemple suivant montre qu'il peut en être de même dans la molécule de nitrile.

3. Action de PBr^3 sur les nitriles-alcools :

L'action de PBr^3 sur le nitrile vinylglycolique, complètement inattendue dans les conditions où on opère et si on la compare

aux actions de ce même réactif sur les esters et l'acide vinylglycoliques se ramène à une isomérisation pure et simple de la cyanhydrine par migration d'hydrogène. Une légère bromuration de la fonction alcool se produit, mais elle est loin d'être le phénomène principal.

Dans certaines conditions de dilution — un solvant est indispensable, et l'éther anhydre est celui qui convient le mieux — lorsqu'on traite le nitrile vinylglycolique par du tribomure de phosphore, on arrive finalement à isoler de l'acide propionique.

L'obtention d'un tel acide dans les conditions où il semblerait qu'on dût isoler des nitriles bromés paraît à première vue assez obscure. Nous avons cependant pu mettre en lumière la marche exacte des réactions intermédiaires.

Il est maintenant hors de doute que la majeure partie du PBr^3 ne joue qu'un rôle passif ou tout au plus catalytique. On en retrouve d'ailleurs plus des $2/3$ intacts.

Presque tout le nitrile-alcool, au lieu de s'estérifier, s'isomérise en nitrile α cétonique :



lequel peut d'ailleurs être isolé et obtenu pur si l'on distille directement le mélange réactionnel sans jamais le soumettre à l'action de l'eau.

Si au contraire on tente, comme il est courant, de détruire l'excès de PBr^3 et de retenir les produits phosphoreux par un lavage à l'eau, on hydrolyse par le même moyen (12) le nitrile propionylformique :



et on ne peut plus retirer, par la suite, que de l'acide propionique du mélange aqueux que l'on possède.

Il est intéressant de constater que la réaction ne s'oriente vers la formation d'acide propionique — c'est-à-dire dans le sens d'une protopropie initiale — qu'en milieu dilué. Le nitrile pur, réagissant sur PBr^3 pur, donne lieu à une réaction violente, s'accompagnant de la décomposition d'une grande partie de la cyanhydrine et conduisant à la bromuration du reste (les

produits obtenus étant d'ailleurs complexes et n'ayant pu être fractionnés). De la présence indispensable du solvant il faut peut-être conclure que le détachement et la migration de l'hydrogène sont aidés par la présence, autour de lui, d'un grand nombre de molécules inertes. Il y aurait là un phénomène de solvation qui faciliterait la prototropie (13).

La réaction de PBr^3 sur le nitrile vinylglycolique nous a surpris au point que nous avons cherché à l'étendre à un autre cas, et à voir si c'était une réaction générale des cyanhydrines :



Il semble bien qu'il en soit ainsi. Ayant préparé l'homologue supérieur du nitrile vinylglycolique, nous l'avons soumis à l'action de PBr^3 en solution étherée. Nous avons retrouvé de l'acide butyrique parmi les produits finaux, mais avec un rendement faible. Nous avons, par contre, pu isoler des nitriles bromés en quantité notable.

La réaction anormale des cyanhydrines vis-à-vis de PBr^3 semble donc moins sensible lorsqu'on s'avance vers les homologues supérieurs. Nette pour le premier terme de la série, encore perceptible pour le second, il est probable qu'elle serait inexistante avec les termes plus élevés.

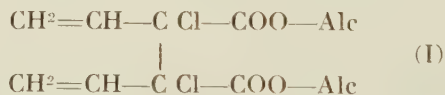
Cette constatation est d'accord avec les faits suivants : Fittig (14) ayant obtenu les acides $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ et $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ les soumit à l'action des alcalis : il constata leur transformation facile en acides α cétoniques (prototropies simples). Il les soumit d'autre part à l'action des acides : cette fois-ci il n'obtint plus d'acides α cétoniques, mais à leur place des acides γ cétoniques isomères, dont la formation entraîne l'hypothèse d'une migration primitive de l'oxhydrile (anionotropie puis prototropie). Si l'on rapproche ces résultats de ceux que nous avons signalés quelques pages plus haut, à savoir que l'acide $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ donne l'acide α cétonique, tant en milieu basique qu'en milieu acide, ainsi que de nos propres constatations sur les nitriles-alcools, il faut en déduire que l'aptitude à la prototropie, en milieu acide, décroît quand on s'avance dans la série des homologues où on la constate.

C) ACTION DE AgOH SUR LES ESTERS α CHLORÉS :

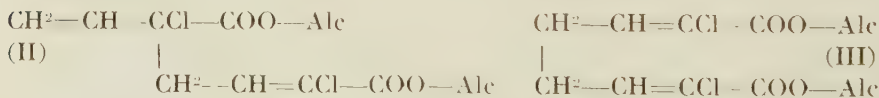
Il fallait s'attendre, d'après les réactions des bases fortes sur les α chlorovinylacétates et surtout d'après celle de CH_3COOAg sur eux, à ce que l'hydrate d'argent lui-même reste inactif vis-à-vis du chlore. Nous avons constaté déjà, à propos des bromures (Chap. I. § 4.) qu'il ne saponifie pas le groupe ester éthylique ou méthylique. Produirait-il la migration allylique de l'hydrogène, grâce à sa fonction basique ?

Des essais tentés dans ce sens ont abouti à des résultats tout différents. AgOH respecte effectivement une grande partie (90 %) de l'halogène et est impuissant à transformer les chlorures en alcools. Mais qu'il les isomérise ou non en chlorures crotoniques — ce que nous ne sommes pas encore à même de savoir — son rôle ne se borne pas là. Il agit sur eux à la façon d'un oxydant.

Un hydrogène est soustrait à chaque molécule d'ester et celles-ci se soudent deux à deux, en formant des composés cristallisés dichlorés, deux fois non saturés, et deux fois esters. Nous ne pouvons encore préciser la structure de ces composés. Trois formules sont possibles suivant que l'on considère que l'hydrogène disparu a subi ou non la migration avant son arrachement. Il est néanmoins plausible d'admettre pour eux, à cause du résultat de leur saponification, la formule I :



de préférence aux formules II et III ;



De sorte que la réaction de AgOH sur les α chloro-esters s'effectuerait sans migration d'aucune sorte, tant prototropique qu'anionotropique. Ce serait une réaction normale, si on l'envisage du strict point de vue « transposition allylique », et son étude aurait dû être faite au chapitre I.

Nous avons cependant préféré la placer ici car, s'il n'y a pas à proprement parler migration d'hydrogène, c'est néanmoins à

la mobilité particulière de l'hydrogène en α que la réaction doit de s'orienter dans le sens qu'on observe. D'autre part les réactions signalées au premier chapitre se distinguent nettement de la présente action de AgOH sur les α chloro-esters. Celles-là sont des réactions où se manifeste une absence d'anionotropie lors du remplacement d'un groupe négatif par un autre ; celle-ci serait une réaction normale par absence de prototropie. Si les premières se rencontrent assez fréquemment, il ne semble pas en être de même des secondes, puisque nous en signalons à notre connaissance, le premier exemple.

L'absence de prototropie dans le cas ci-dessus n'est d'ailleurs affirmée que sous quelques réserves puisque la structure de nos cristaux n'est pas indiscutablement prouvée. D'autre part, ces cristaux, s'ils forment la majeure partie des produits obtenus, n'en sont pas moins accompagnés d'une quantité non négligeable d'huiles à point d'ébullition élevé et dont les composants n'ont pu être déterminés.

CHAPITRE IV

Conclusions

Etude théorique

Les résultats exposés dans les trois chapitres qui précèdent peuvent être comparés à ceux déjà obtenus dans l'étude des composés analogues aux nôtres, mais où la fonction acide, nitrile, ou ester est remplacée :

- 1° Par un groupe carbure.
- 2° Par un atome d'halogène.

L'étude des carbures du type $R'-CH=CH-CHX-R$ a été faite notamment par Baudrenghien (15), Bouis (8), Prévost (3-16-17), Meisenheimer (4). On peut en rapprocher un travail de Lespieau et Wiemann (46) sur les épидибromhydrines substituées. Celle des halogénures, entreprise par Van Romburgh (9-18) a été continuée par A. Kirrmann et ses élèves (19-20 et exp. inédites).

Sans entrer dans le détail, nous nous contenterons de donner les principales conclusions auxquelles ces divers travaux ont conduit.

Carbures

Les dérivés étudiés ont, comme origine primitive, des carbinols vinyliques ou des alcools isomères :



sur lesquels furent réalisées les actions de PBr^3 , de $SOCl^2$, de $(CH^3CO)^2O$, conduisant respectivement à des bromures, chlorures, et acétines. Ces dérivés eux-mêmes furent soumis à un certain nombre de réactifs, au nombre desquels figurent les magné-

siens, les acétates alcalins, les amines, et les alcalis. Les conclusions sont exposées dans le tableau ci-dessous, où nous désignons par N, Aa, PAa, les réactions normales, anormales et partiellement anormales *par migration de groupes négatifs*. La notation Ap désignera les réactions anormales *par prototropie*, lesquelles furent beaucoup plus rarement rencontrées et seulement à partir des carbinols, sous l'influence de la potasse alcoolique pour $R=C^6H^5$ (21-11-4) ou du nickel réduit pour R aliphatique (22).

CARBURES	ALCOOLS		CHLORURES		BROMURES		ACÉTINES	
	α	γ	α	γ	α	γ	α	γ
Action de $(CH^3 CO_2)^2O$ PBr^3 $SOCl^2$ diéthylamine CH^3COONa alcalis magnésiens chaleur	N Aa PAa	$\tilde{N}$ $\tilde{N}$ PAa	Aa PAa PAa	N PAa PAa	inexistants	N PAa PAa	N	N
	desmotr. à 360°		desmotr. à 175°				stables	

Chlorures

Ils dérivent tous des dichloropropènes :



Ces dichlorures furent soumis à l'action de CaI^2 , des acétates, phénates et alcoolates alcalins. Tous ces réactifs, ainsi que la diéthylamine conduisent aux dérivés substitués du type (2) quel que soit l'isomère dont on parte. Seule la réaction des magnésiens ou du magnésium n'est pas aussi simple. Sa complexité est la même, que l'on utilise l'un ou l'autre des dichlorures (19) et la nature des produits obtenus permet de conclure que la substitution initiale a lieu de façon partiellement anormale. Le tableau ci-dessous résume les résultats. On n'y constate abso-

lument aucun phénomène de prototropie :

CHLORURES	1	2
Action de		
CaI ²	Aa	N
Ethylate Na	Aa	N
Phénate Na	Aa	N
Acétate Na	Aa	N
Diéthylamine	Aa	N
HCl	Isom.	S. act.
Magnésiens	PAa	PAa

Acides, esters, nitriles

Il nous sera commode de présenter également nos résultats en un tableau analogue aux précédents. Nous y désignerons par PAP les réactions partiellement anormales par prototropie :

ESTERS	ALCOOLS		CHLORURES		BROMURES		ACÉTINES	
Action de	α	γ	α	γ	α	γ	α	γ
SOCl ²	N							
(CH ³ CO) ² O	N	N						
PBr ³	PAa							
CaBr ²			PAa					
acides	sap.		Aa					
diéthylamine			Ap					
CH ³ COONa			PAP			N		
alcalis	PAP		Ap			N		
chaleur	stables		Ap		Aa	N	N	N
			stables		desmotr.		stables	
					à 70°			

Tableau identique pour les acides et les nitriles, excepté :

Pour les acides α alcools : Action des acides : PAP.

Pour les nitriles α alcools : Action de PBr³ : Ap.

des alcalis : décomposition.

De la comparaison des trois tableaux ci-dessus se dégagent immédiatement des conclusions :

1° La présence, dans une molécule, d'un groupe COOH , COOAlc , ou CN , en α par rapport à un groupe négatif susceptible de migrer, joue sur ce groupe un rôle stabilisateur. La migration $\alpha - \gamma$ par transposition allylique est entravée dans une certaine mesure.

Le fait est particulièrement net lors de la transformation des alcools en bromures et en chlorures. Le remplacement par un quelconque des groupes COOAlc , COOH , ou CN , du radical R carbure, dans la formule du carbinol $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$ entrave complètement toute isomérisation lors de la chloruration. Les carbinols fournissent les deux chlorures α et γ ; nous n'avons jamais obtenu que les seuls produits α chlorés. Les chlorocarbures de Meisenheimer, Prévost, Baudrenghien sont desmotropes, sinon à la température ordinaire, du moins à température peu élevée. Les nitriles, acides, esters vinylacétiques α chlorés obtenus par nous, et leurs isomères γ chlorocrotoniques, dont certains ont été isolés par Braun (6), Lespieau (23), Linneweh (24) ne présentent plus cette desmotropie, même à ébullition. Séparément stables, ils ne manifestent qu'une très faible tendance, et encore sous l'influence d'un catalyseur (cf. action de HCl sur les α chlorures p. 68) à se transformer les uns en les autres. Ils sont néanmoins mésomères (*) puisque certaines réactions (CaBr^2) effectuées sur ceux du type vinylacétique conduisent à des produits substitués du type crotonique.

L'étude des bromures conduit à des conclusions analogues. Bouis et Prévost obtiennent le seul γ bromure à partir des vinylalcoylcarbinols. La forme α est trop instable pour qu'on puisse même la déceler. Nous obtenons, pour nos esters, les deux isomères prévus, et bien que la stabilité de nos α bromures soit assez faible, elle est cependant suffisante pour nous permettre d'isoler des échantillons à peu près purs, qui se conservent à

(*) On dit que deux composés sont mésomères lorsque, séparément stables, ils conduisent, par action du même réactif, au même composé final ou au même mélange final. Les composés desmotropes présentent les mêmes propriétés, à cette différence près que leur stabilité est moindre et qu'ils sont susceptibles de se transformer spontanément l'un en l'autre de façon réversible, jusqu'à l'obtention d'un mélange en équilibre. Si la réversibilité n'est pas réalisée, si un seul des isomères est stable et que l'autre s'isomérisé totalement, on est en présence d'une desmotropie limitée à laquelle on donne le nom de pseudomérisation. (Définitions de MM. PRÉVOST et KIRRMANN). (25).

froid sans modification. Dans les conditions où les bromocarburés sont pseudomères, les bromoesters sont donc mésomères. Ils ne deviennent pseudomères qu'à chaud, leur desmotropie étant telle que l'état d'équilibre corresponde, semble-t-il, à l'isomère γ pur.

2° *La présence, dans une molécule, d'un groupe COOAlc, COOH, ou CN, en α par rapport à un groupe négatif susceptible de migrer, si elle stabilise ce groupe, favorise par contre fortement la migration de l'hydrogène fixé au même carbone que lui.*

Nos expériences nous ont conduit à observer des cas fréquents de migration d'hydrogène, là où on n'avait constaté, dans les carbures et les chlorures correspondants, aucune réaction analogue :

a) La saponification des vinylalcoylchlorures par la soude s'effectue avec une anionotropie partielle ; celle des α chlorovinyl-acétates est accompagnée d'une prototropie totale.

b) L'action de la diéthylamine sur ces mêmes chlorures, totalement anormale par anionotropie pour les premiers, l'est presque totalement par prototropie pour les seconds.

c) L'ébullition avec l'acétate de soude acétique isomérisé complètement les uns par anionotropie, les autres par prototropie. Cette même ébullition acétyle le dichlorure d'acrylidène, mais conduit à la γ acétine, en l'absence de toute prototropie.

La migration de l'hydrogène est donc intimement liée à la présence d'un groupe acide, ester, ou nitrile, en bout de chaîne. C'est à cette présence qu'on doit d'observer aussi fréquemment des cas d'isomérisation par prototropie. *Il est d'un intérêt tout particulier de constater qu'à cet égard, ces trois groupements ont une action nettement différente de celle que provoque un atome d'halogène.* Nous reviendrons sur cette remarque lors de la discussion théorique.

L'accroissement de la mobilité d'un hydrogène de CH^2 par effet α d'un groupe acide ou nitrile est un fait anciennement reconnu et qui a fait l'objet de multiples observations (44-48-49-50-51). La migration allyl-propénylique est également classique, qui a pour base le transport $\alpha \rightarrow \gamma$ d'un atome d'hydrogène de CH^2 sous l'influence d'un groupe benzénique terminal (45-52-53-54-55-56).

Ce qu'il convient de souligner dans nos exemples, c'est que cette mobilité particulière de l'hydrogène, jointe à la diminution de celle du groupe négatif porté par le même carbone, peut avoir pour effet de modifier complètement les transpositions attendues et de substituer une prototropie à l'anionotropie classique.

3° *Les acides, nitriles, et esters γ substitués semblent ne donner lieu à aucune réaction anormale tant par anionotropie que par prototropie.*

Cette conclusion se déduit de tous nos résultats sur les produits γ substitués. Elle ne concerne, à vrai dire, que les réactions faisant intervenir des groupements franchement négatifs. L'action des magnésiens sur nos γ halogénures n'a pu être envisagée. Elle serait extrêmement complexe étant donné la présence, dans nos molécules, d'une seconde fonction fortement active et qui interviendrait en même temps que les halogènes. L'action du magnésium a été tentée, sans succès. Même après 36 heures de chauffe au sein de l'oxyde de butyle bouillant (141°) le γ bromocrotonate d'éthyle reste inaltéré.

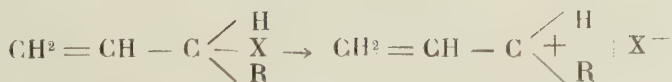
*
**

Les transpositions intra-moléculaires qui font l'objet de ce travail, ainsi que les conclusions que nous venons d'exposer, peuvent s'interpréter par des raisonnements basés sur des considérations ioniques.

Lorsqu'à un composé A :



est opposé un réactif R'Y dont le rôle est de substituer à X un autre groupement négatif Y, le substituant X est sollicité, sous l'effet du réactif, à se détacher de la molécule A. MM. Prévost et Kirmann (25) admettent que, si la scission se produit, elle entraîne sur chacune des parties ainsi séparées, l'apparition d'une charge électrique qui permet de les considérer comme de véritables ions.

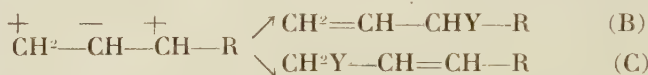


Par induction (nous dirons aussi par résonnance) la double liaison de l'ion positif serait alors susceptible de prendre elle-

même une structure activée à forme ionique, donnant ainsi naissance à l'ion tripolaire :

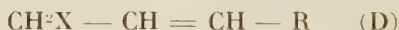


Ion tripolaire dont le champ extérieur peut être plus ou moins dissymétrique d'après la nature de R. Quoiqu'il en soit, cet ion présente deux pôles positifs, et l'ion Y⁻ du réactif (supposé lui-même ionisé) a le choix entre deux points d'attache. Il peut se fixer à la place même qu'occupait l'ion X⁻ qu'il remplace : la substitution sera normale et conduira au produit B. Il peut se fixer en bout de chaîne : la substitution, anormale, conduira au produit isomère C :



Il n'est pas impossible, enfin, qu'il se fixe à la fois aux deux endroits : la réaction sera partiellement anormale et conduira à un mélange des produits finaux B et C. Ces deux dérivés issus du même ion tripolaire seront désignés sous le nom d'isomères *synioniques*.

On peut, au lieu de raisonner sur la molécule A, α substituée, envisager à l'origine, la molécule γ substituée isomère :

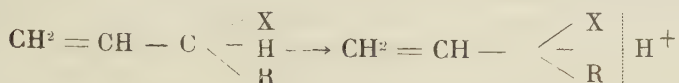


Des considérations ioniques analogues conduiront à admettre, par départ du substituant négatif X⁻, la formation du même ion tripolaire (1) et par suite la naissance des deux isomères B et C, sous l'action du réactif R'Y. On dira encore que A et D, qui conduisent tous deux au même ion tripolaire, sont des isomères *synioniques*.

Pour préciser, étant donné que ce sont des migrations d'anion qui relient entre eux les dérivés B et C d'une part, D et A d'autre part, Burton (2) nomme *anionotropie* l'isomérisation qui permet de passer de l'un à l'autre. Nous avons adopté ce terme dans le courant de notre exposé, et particulièrement dans le chapitre II.

Les migrations d'hydrogène s'envisagent avec une égale simplicité. Supposons que, dans A le substituant X soit suffisamment inerte pour n'avoir qu'une faible tendance à se séparer sous forme d'ion négatif, lorsqu'on le soumet à l'action du réactif R'Y. Supposons, par contre, que l'hydrogène porté par le même carbone ait

une mobilité accrue par certaines influences intra-moléculaires. L'ion primitif qui tendra à se former sera, dans ces conditions :



et conduira, par résonnance de la liaison éthylénique, à un ion tripolaire :



Si l'ion H^+ réintègre alors la molécule qu'il a quittée, il peut le faire de deux façons, suivant qu'il se fixera à l'un ou à l'autre des pôles négatifs. Dans un cas le corps initial se reformera : le réactif $\text{R}'\text{Y}$ sera sans action aucune sur le corps A. Dans l'autre, le composé final sera un produit anormal :



le réactif aura eu pour simple effet d'isomériser le produit auquel on l'aura opposé. Cette isomérisation se ramène au simple transport d'un ion H^+ d' α en γ , d'où le nom de *prototropie* par lequel Lowry (1) la désigne et que nous avons nous-mêmes adopté.

Les composés A et G sont encore des isomères synioniques, mais, cette fois, par prototropie.

L'anionotropie et la prototropie apparaissent ainsi toutes deux comme des conséquences de la formation d'ions multipolaires. Ces ions, communs à deux formes différentes de molécules (synionie) ne peuvent prendre naissance qu'autant que peut se produire l'ionisation de la liaison éthylénique. Si celle-ci n'est aucunement gênée par ailleurs, elle pourra être complète : on aura synionie parfaite. Mais si quelque autre influence intra-moléculaire agit de telle sorte qu'elle s'oppose à la résonnance de la double liaison, cette résonnance pourra être plus ou moins totale et dépendre de l'isomère d'où l'ion est issu : la synionie sera imparfaite. On pourra même n'observer aucun phénomène de transposition si l'ouverture de la double liaison est complètement entravée.

Il est d'ailleurs une autre cause qui peut, même si un ion multipolaire est susceptible de prendre naissance, provoquer l'ab-

sence de transposition : c'est la dissymétrie du champ extérieur de cet ion lui-même. Si ce champ est particulièrement concentré au pôle terminal, il y aura très peu de chances pour qu'on observe des transpositions telles que le groupe mobile réintègre l'intérieur de la molécule. Nous serons amené à préciser un tel raisonnement dans le cas de nos réactions sur les acides, esters et nitriles γ substitués.

Appliquons les considérations précédentes au cas des transpositions allyliques $\alpha - \gamma$, étant entendu que nous considérons comme transpositions allyliques aussi bien les prototropies que les anionotropies.

Isomérisations $\alpha - \gamma$:

Dans une molécule telle que la suivante :



où R est un groupement hydrocarboné, la polarité du carbone α est indifférente, ou en tous cas, peu sollicitée par la présence de R. Parce que négatif, le substituant X (Cl, Br, OH,) au contraire, tend par son départ à communiquer au carbone qu'il quitte une charge positive. Rien n'empêche la double liaison de s'ioniser elle-même par résonnance, et l'ion tripolaire qui a toutes chances de se former est l'ion :



La molécule A pourra présenter des réactions anormales par anionotropie. Les réactions anormales par migration d'hydrogène seront rares. Les quelques exemples que l'on en connaît (13-11-22-21) sont tous relatifs à des carbinols où l'hydrogène migre de préférence au groupe OH. Ce sont des exemples non typiques, puisque le produit direct de l'isomérisation — un émol — n'a jamais pu être isolé. On obtient seulement la cétone qui résulte d'une transposition supplémentaire.

De plus l'ion I n'a pas, puisque la polarité de R est peu accentuée, de dissymétrie notable. Le champ extérieur du pôle central, bien qu'un peu moins intense que celui du pôle terminal, n'en

est cependant pas extrêmement différent. Il en résulte que, sauf de rares exceptions (bromures) les transpositions $\alpha - \gamma$ ne seront pas nettement privilégiées ; les dérivés α substitués auront une stabilité à peine moins faible que celle de leurs isomères synioniques. La majorité des réactions seront partiellement anormales.

Considérons maintenant le cas où R est manifestement électro-négatif ; c'est par exemple un atome de chlore :



Le sens de l'influence qu'exerce cet atome d'halogène sur le carbone α est nettement déterminé ; ce carbone tendra à prendre une charge positive, et cela avant toute ionisation du substituant X. La liaison double pourra s'ioniser avant même le départ de X et dans le sens tel qu'elle favorise ce départ. L'introduction du chlore terminal est donc, pour le substituant X négatif un facteur de mobilité indiscutable. Elle favorisera fortement la formation de l'ion tripolaire des anionotropies :



et sera, par contre, un obstacle total à la prototropie. L'expérience confirme ces conclusions (p. 24).

Enfin la dissymétrie du champ extérieur de l'ion I' sera importante. Le pôle central, compris entre une charge négative effective et un groupement électro-négatif, captera moins aisément les ions négatifs que le pôle terminal. L'anionotropie dans le sens $\alpha - \gamma$ sera nettement favorisée. Les dérivés α substitués seront moins stables que les dérivés synioniques γ substitués. La plupart des réactions effectuées sur eux seront totalement anormales.

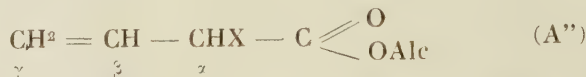
Soit enfin le cas où R est un groupe acide, ester, ou nitrile.

Si on considère ces trois radicaux comme électro-négatifs, les rapprochant ainsi des halogènes, leur influence sur la migration allylique devrait être la même que celle observée ci-dessus pour

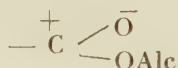
(*) Le signe encerclé précisant l'influence de l'halogène terminal mais ne désignant pas un pôle libre,

le chlore. *Cela est contraire aux faits observés.* Ces faits s'expliquent au contraire fort bien si on considère COOH, COOAlc, CN, comme des radicaux électro-positifs.

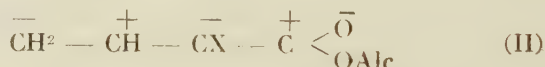
Dans la molécule :



par exemple, la fonction ester possède une liaison multiple susceptible, au même titre que la liaison éthylénique, d'entrer en résonnance et de s'ioniser. Considérer le groupe terminal comme électro-positif revient à dire que son ionisation n'est pas libre de s'orienter dans un sens ou dans l'autre. Elle ne peut avoir lieu que dans le seul sens :



Il en résulte qu'elle se produira aisément si l'hydrogène du carbone α quitte la molécule A'', laissant à ce carbone une charge négative. Elle peut même, dans une certaine mesure, précéder et faciliter la séparation de l'ion hydrogène (*). La liaison éthylénique s'ionisant elle-même par induction, il est possible ainsi d'imaginer un ion, non plus seulement tripolaire, mais pentapolaire, à charges alternées :



Le départ d'hydrogène, qui entraîne la résonnance de la molécule entière doit donc être facile ; les prototropies seront aisées et fréquentes.

Le champ extérieur de l'ion pentapolaire est à peu près symétrique, autant que peuvent être comparés ceux du carbone et de

(*) C'est ainsi que tous les milieux basiques facilitent la prototropie. Or on sait que les bases activent la double liaison C=O, et, en particulier facilitent la transformation cétone-énol. On peut ainsi penser que l'activation du radical ester précède, et par suite excite la migration de l'hydrogène dans nos dérivés. Les milieux acides, qui n'activent pas la liaison C=O sont effectivement beaucoup moins favorables aux isomérisations par migration d'hydrogène.

l'oxygène terminaux. De toutes façons, le champ du pôle central est très faible par suite de la présence des deux pôles positifs situés de part et d'autre du carbone α . Les prototropies dans le sens $\alpha - \gamma$ seront donc très nettement favorisées. Seraient possibles théoriquement celles qui tendraient, en fin de compte, à fixer l'ion hydrogène sur l'atome d'oxygène. Elles aboutiraient à des sortes d'hémiacétals diéthyléniques de stabilité certainement très faible ; on ne les observe jamais.

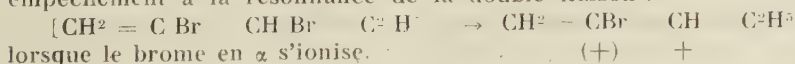
Examinons maintenant le cas où, dans la molécule A'', le substituant négatif X s'ionise. Il laisse alors au carbone qu'il quitte une charge positive. La liaison éthylénique peut encore entrer en résonnance, et, de fait, on observe des exemples d'anionotropie dus à la formation de l'ion tripolaire :



mais le groupe terminal ne peut participer à une ionisation qui imposerait à son atome de carbone une charge négative. On peut même supposer qu'il s'oppose dans une certaine mesure à l'ionisation du reste de la molécule, et, en particulier à la résonnance de la double liaison. L'ion I'' se formerait alors avec difficulté. Les migrations par anionotropie seraient partiellement entravées (*) ou même totalement inexistantes. C'est ce que l'on constate effectivement lors du remplacement de OH par Br (inhibition partielle) et par Cl (inhibition totale) dans l'acide vinylglycolique ou ses dérivés.

La nature du groupe X, celle de la fonction terminale, les conditions, enfin, où l'on effectue les réactions de substitution ou d'isomérisation, auront chacune leur influence plus ou moins sensible sur l'activation de la double liaison éthylénique, et, par

(*) LESPIEAU et WIEMANN (46) ont montré l'existence de deux épibromhydrines $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CHBr} - \text{C}^2\text{H}^5$ et $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CBr} = \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5$, et la facile transformation de la première en la seconde sous l'influence de la chaleur. Ces deux produits qui sont isomères par anionotropie, sont mésomères à froid, se rapprochant ainsi de nos bromoesters. La présence du brome en β joue donc, dans les dibromhydrines, le même rôle stabilisateur que, dans nos esters, le groupe COOC^2H^5 en bout de chaîne. Ce fait s'explique très bien par un empêchement à la résonnance de la double liaison :



là, sur l'allure des transpositions. Nous en pouvons donner de nombreux exemples tirés de nos observations expérimentales.

Conditions et milieu : Tous les milieux basiques favorisent la prototropie.

HCl dilué isomérisé l'acide α chlorovinylacétique en acide γ chlorocrotonique. HCl concentré le transforme en acide α chlorocrotonique.

Les solvants modifient l'allure de la réaction de PBr_3 sur les nitriles α alcools. L'éther et le tétrachlorure de carbone ont une action différente sur la mobilité de l'hydrogène.

Groupe terminal : Les esters, acides, nitriles, ne réagissent pas toujours dans les mêmes conditions, sur les mêmes réactifs, de façon identique. La comparaison des trois groupes COOAlc , COOH , CN , entre eux n'a pas pu être poussée très loin. Il semble d'ailleurs que leurs effets soient très voisins et qu'en tous cas, leur différence se ramène à une question d'intensité d'activation. Si l'on compare les résultats des réactions, comparativement faites, des alcools-esters, acide, nitrile, sur PBr_3 , il faudrait en conclure que le groupe CN est celui qui a, sur la mobilité de l'hydrogène en α , la plus forte influence, le groupe COOAlc étant celui qui en a le moins.

Substituant X : Cette influence est très sensible et mieux mise en évidence que la précédente, par nos divers essais. Il est certain que des composés ne différant entre eux que par la nature de ce groupe négatif, tels les chlorures, les bromures, les alcools homologues, ne se comportent pas de même lorsqu'on les soumet aux mêmes réactifs. Ne donnerions-nous qu'un exemple : les α bromures s'acétylent et se saponifient de façon totalement anormale ; les alcools α se transforment partiellement sous l'action des alcalis (ils s'acétylent normalement, mais le mécanisme de la réaction est autre) ; les α chlorures ne se saponifient, ni ne s'acétylent : ils s'isomérisent totalement par prototropie.

Deux constatations, d'une assez grande généralité, peuvent d'ailleurs être faites :

1° Sont anormales par anionotropie toutes les réactions où est susceptible d'apparaître ou de disparaître l'ion Br^- en α .

Autrement dit, l'ion Br^- se présente toujours comme un ion très mobile. En particulier, sa mobilité est toujours supérieure à celle de l'hydrogène : on ne constate jamais de prototropie lorsqu'on crée ou qu'on détruit un dérivé bromé.

2° Sont totalement anormales par prototropie toutes (*) les réactions où est susceptible de disparaître l'ion Cl^- en α .

En d'autres termes le chlore résiste au réactif qui devrait l'attaquer et l'hydrogène en α migre en position γ . Le chlore joue donc le rôle d'un substituant très peu mobile, beaucoup moins mobile en tous cas que l'hydrogène.

On pourrait donc classer, par rapport à l'hydrogène, les deux substituants Cl^- et Br^- dans l'ordre suivant, correspondant aux aptitudes migratrices croissantes :



La place de OH^- dans cette suite est assez délicate à définir. Si on s'appuie sur ce que :

Nos α bromures s'isomérisent par anionotropie sous le seul effet de la chaleur.

Nos α chlorures s'isomérisent par prototropie, avec facilité et totalement.

Nos α alcools s'isomérisent par prototropie, souvent avec difficulté et toujours partiellement.

Il semble qu'on puisse introduire l'oxhydrile entre Cl^- et H^+ et écrire :



Si, par contre, on considère le fait que les alcools ne nous ont fourni absolument aucun cas d'isomérisation par anionotropie (**), alors que les chlorures nous en ont présenté un (action de HCl p. 84) on serait en droit de considérer le chlore comme plus apte que le radical OH à la migration et à écrire :



Les données nous manquent pour résoudre la question. De même l'ion $(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{N}^-$ a été trop peu étudié pour que nous puissions lui assigner une place dans la liste ci-dessus. Il ne peut

(*) Nous ne considérons pas comme une exception à cette règle la réaction de CaBr^2 sur les chlorures, qui se fait avec anionotropie, puisqu'elle rentre dans le cadre de celles où apparaît un ion Br .

(**) VAN SLEEN paraît avoir observé un cas d'anionotropie dans la molécule d'acide vinylglycolique (cf. p. 61). Nous n'avons jamais pu répéter ses expériences avec succès, et lui-même semble n'avoir obtenu un tel résultat qu'une seule fois.

être question, d'autre part, d'y faire figurer l'ion CH^3COO puisque cet ion ne prend naissance ni dans les acétylations (3) ni dans les saponifications d'acétines (26).

Isomérisations $\gamma - \alpha$:

Il y a à ce sujet peu de choses à ajouter à ce que nous venons d'exposer lors des isomérisations $\alpha - \gamma$. Il nous faut encore envisager la possibilité de formation d'ions multipolaires, et, étant donnée la symétrie du champ extérieur de ces ions, discuter les chances de fixation de l'ion mobile, en un point plutôt qu'en un autre. Cette dernière discussion se confond en partie avec l'étude que nous en avons faite lors des isomérisations $\alpha - \gamma$.

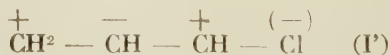
Les dérivés γ substitués :



ont également tendance, comme leurs isomères synioniques A, à libérer le substituant négatif X avec formation d'un ion au moins monopolaire à charge positive en γ . La résonnance de la liaison centrale peut faciliter le départ de X, si toutefois cette résonnance est possible et non contrariée par des influences intra-moléculaires.

Lorsque R est un radical hydrocarboné, ces influences sont faibles, sinon inexistantes. La liaison éthylénique s'ionise, et l'ion tripolaire des anionotropies se forme aisément. X ou tout autre radical Y a deux possibilités de soudure. Les réactions pourront être anormales. Comme enfin le champ extérieur est à peu près symétrique, les possibilités de soudure en α et en γ sont à peu près les mêmes : les anionotropies seront seulement partielles, tant pour les substituants négatifs que pour ceux de polarité moins bien définie.

Lorsque R est un atome de chlore, nettement négatif, la formation de l'ion tripolaire :



est favorisée, comme elle l'est à partir des chlorures α substitués. L'anionotropie dans le sens $\gamma - \alpha$ ne l'est pas, parce que le champ de l'ion P est dissymétrique au point que les groupements électro-

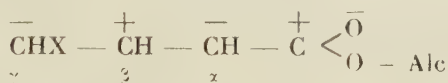
négatifs ne sont attirés que par le pôle terminal. Les réactions de substitution semblent donc normales, lorsqu'elles concernent des groupes tels que Cl, Br, OH, etc... Les groupes carbure, à polarité moins nette pourront encore se fixer de façon partiellement anormale (réaction des magnésiens) mais ils seront les seuls à présenter cette particularité.

Si R enfin est un groupe tel que COOH, COOAlc, ou CN, groupes que nous avons reconnus comme positifs, la formation de l'ion :



est entravée. La double liaison centrale n'entre pas en résonnance, parce que soumise à deux sollicitations en sens contraire. Toutes les réactions sont normales par nature, qui ont pour effet de substituer à X un autre groupement négatif. Nous n'avons pu étudier l'action des magnésiens sur nos γ dérivés. On peut penser que même cette réaction s'effectuerait sans migration d'aucune sorte.

Les prototropies dans les acides, nitriles et esters γ substitués seraient-elles possibles ? Théoriquement l'ion pentapolaire :



peut se former. L'hydrogène issu de γ pourrait aller se fixer à l'autre bout de la chaîne, à l'atome d'oxygène. Nous avons déjà reconnu que cette fixation, donnant des produits instables, n'était pas observable. Il ne peut se fixer au carbone α dont le champ extérieur est presque nul. Il n'a donc aucune possibilité de migration : aucune (*) prototropie ne s'observera à partir des acides γ substitués ou de leurs dérivés, lesquels apparaissent ainsi comme des produits remarquablement rebelles à toute isomérisation.

(*) On connaît quelques exemples de migration d'hydrogène de γ en α dans le cas d'acides éthyléniques lorsque, dans la formule de ces derniers, ne figure aucune substituant négatif ; X y est, soit un atome d'hydrogène, soit un radical hydrocarboné (27). Le rôle de X lors des prototropies ne serait peut-être pas, dans ces conditions, exclusivement passif.

D'autre part Lowry (47) signale dans le même ordre d'idées, que, dans le crotonate d'éthyle, un des hydrogènes du CH^2 terminal possède des propriétés qui le rapprochent de l'hydrogène en α des acides carboxylés.

On peut remarquer que nos esters, acides, nitriles γ substitués sont tous de la forme :



et présentent, dans leur molécule, deux liaisons multiples en position conjuguée. Nous retrouvons donc, par nos considérations ioniques, un fait déjà reconnu : les composés dont la formule est du type érythrénique généralisé sont particulièrement stables.

Il est reconnu, en outre, que cette forme, où les deux liaisons sont conjuguées, est la forme de repos vers laquelle tendent celles de tous les composés isomères. Ce n'est qu'une autre façon d'exprimer ce que nous avons déduit de nos raisonnements sur la symétrie du champ extérieur des ions tri ou pentapolaires. Dire que les migrations, tant d'anion que d'hydrogène (donnant dans ce dernier cas, naissance aux dérivés du type crotonique α substitué, dont la molécule :



présente encore ses deux liaisons en position conjuguée) se produisent dans le sens où les conjugaisons s'observent, ou dire qu'elles ont lieu par attraction d'un ion vers le pôle à champ extérieur d'intensité maximum revient au même, quant au résultat final.

Nous préférons, toutefois, le langage ionique qui, plus souple, permet de donner une explication aux phénomènes observés et dans une certaine mesure, d'interpréter également les quelques exceptions rencontrées à la loi de conjugaison.

Signalons enfin une particularité intéressante : les composés tels que nos esters, acides, nitriles, γ substitués sont susceptibles d'exister sous deux formes stéréoisomères une cis et une trans. Il en est de même pour les dérivés α substitués du type crotonique. Dans tous les cas l'expérience nous a fourni le seul dérivé trans. Tous les crotonates α chlorés et leurs dérivés, formés par prototropie ; tous les crotonates γ substitués et les produits qui s'y rattachent, formés par anionotropie, sont des isomères trans.

Ce serait donc une règle générale, que les migrations $\alpha - \gamma$ tant d'anion que d'hydrogène, se traduiraient en définitive par la formation des produits dans lesquels l'éloignement est le maximum possible, entre le groupe qui migre et le groupe terminal qui influence sa migration.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

Nous divisons l'étude proprement expérimentale de nos produits et de nos réactions en plusieurs chapitres correspondant à ceux de la première partie. Nous groupons ainsi les réactions suivant qu'elles sont normales, anormales par migration d'anion ou par transport d'hydrogène. Nous avons volontairement omis celles pour lesquelles nous estimons avoir donné suffisamment de détails techniques dans la première partie.

Le premier chapitre est consacré aux matières premières. Leurs préparations étaient déjà connues, mais nous en avons perfectionné certains points, et les avons étendues à des homologues nouveaux.

CHAPITRE I

Les matières premières

Nitrile vinylglycolique :

C'est de lui que dérivent tous nos produits. Aussi avons nous cherché à améliorer le rendement de sa préparation et à déterminer les conditions optima de la réaction qui lui donne naissance.

Lobry de Bruyn (28) puis Van Sleen (10) furent les premiers à l'obtenir. Bæseken (29) modifia leur méthode. Van Sleen fut

le seul qui isola par distillation un produit défini dont il donna certaines constantes, mais ses rendements en cyanhydrine pure étaient déplorables, le produit se décomposant en majeure partie lors des distillations.

C'est la méthode de Boeseken que nous avons utilisée, avec de légers perfectionnements. Elle donne d'excellents résultats en nitrile brut. Le rendement en corps pur atteint couramment 70 à 77 %. Mais l'opération est assez capricieuse et c'est pourquoi nous donnons d'assez longs détails sur la façon de la conduire, si l'on veut atteindre les rendements indiqués.

Elle utilise l'acroleïne, le cyanure de potassium, l'acide acétique et l'éther sec.



L'acroleïne pure stabilisée Poulenc peut être utilisée telle quelle. Il est inutile de la redistiller, sauf si une polymérisation naissante l'a déjà rendue opaline. Un excès d'hydroquinone est préjudiciable à la bonne marche de la réaction. La dose de 1 à 2 grammes par litre ne nuit en aucune façon.

Le KCN pulvérisé 99/100 Poulenc convient parfaitement, à condition qu'il soit frais. Une transformation même légère en cyanate est désastreuse pour le rendement.

Aucune précaution n'est nécessaire dans le choix de l'acide acétique et dans celui de l'éther, lequel doit être simplement séché sur CaCl_2 durant un à deux jours.

On a intérêt à agiter constamment la masse en réaction à l'aide d'une machine rotative puissante — à la fin cette masse est une pâte épaisse. — On opère dans un ballon de 5 litres à col court (ou un ballon Keller) qu'on refroidit constamment dans un bain d'eau glacée, et sur deux molécules à la fois.

Dans ce ballon on mélange, à deux litres d'éther sec, 180 grammes d'acide acétique et 120 grammes d'acroleïne. On ferme le col par un bouchon laissant passer la tige de l'agitateur et portant un tube de verre d'assez large diamètre. Ce tube est mis en communication par un gros caoutchouc avec un ballon à pointe où l'on a pesé 200 grammes de KCN.

L'agitateur étant mis en marche, on donne, sur le ballon à pointe, de petits chocs qui suffisent à faire tomber une pluie de cyanure

dans le mélange refroidi. On s'arrange en sorte que tout le sel soit ajouté en deux heures environ. Il faut éviter que le contenu du ballon s'échauffe et que des bulles de HCN viennent crever à la surface. Si l'opération est bien conduite le mélange devient bientôt pâteux mais reste d'un blanc très pur. L'addition terminée, on laisse reposer une demi-heure puis on ajoute environ 200 centimètres cubes d'eau et on brasse vigoureusement à la main. L'acétate s'agglomère en une couche inférieure. La couche étherée du nitrile, un peu trouble et à peine jaune se rassemble à la surface. On la décante rapidement. Le reste est, à nouveau additionné d'eau jusqu'à dissolution de l'acétate, décanté, extrait deux fois à l'éther, puis rejeté.

Les éthers réunis, et séchés sur SO_4Na^2 doivent être presque incolores et ne plus sentir notablement l'acroléine. Il faut se méfier de leurs propriétés vésicantes. Par distillation du solvant ils abandonnent un liquide jaune, un peu épais qui constitue le nitrile brut.

Ce dernier, comme Van Sleen l'avait lui-même constaté, ne peut être distillé, même dans le vide de la pompe à palettes, sans se décomposer en presque totalité. Mais il devient parfaitement distillable si on prend la précaution de le laver à l'acide chlorhydrique dilué.

Il suffit de l'étendre de son volume d'éther, de l'agiter quelques instants avec une solution d'acide chlorhydrique (Eau 1/2 — HCl 1/2) de decanter la couche acide devenue foncée, de sécher avec soin la couche étherée sur SO_4Na^2 et de chasser l'éther au bain-marie pour obtenir un nitrile brut distillable sans décomposition au seul vide de la trompe à eau.

Une distillation sans colonne le sépare d'un peu de goudrons colorés. Une première rectification à la colonne Crismer isole l'acide acétique et de faibles portions de queues, une rectification finale donne le produit pur :

Eb : 97-97, 5° sous 20 mm.

$d_{21} = 1,008$ $n_{21} = 1,436$ R.M. mes. : 21,53, théor. : 21,56
(Van Sleen indique Eb : 93-94°/17 mm. ; $d = 1,009$).

Les propriétés du nitrile vinylglycolique ont été décrites par Van Sleen (10). Nous leur ajouterons seulement la facilité extrême avec laquelle il se polymérise sous l'influence des alcalis.

Une goutte de KOH concentrée produit une altération violente de l'échantillon auquel on l'ajoute, avec élévation considérable de température et prise en masse immédiate sous forme de goudrons foncés. KOH diluée a une action plus lente et ce n'est qu'au bout de quelques jours que le liquide jaunit et devient de plus en plus visqueux, jusqu'à atteindre l'aspect et la consistance de la colophane. Un fragment de cette colophane est d'ailleurs capable d'entraîner l'altération instantanée d'un échantillon de nitrile pur, laquelle peut même se produire spontanément, sans aucune intervention extérieure.

C'est ainsi qu'un échantillon particulièrement pur de nitrile, ayant été rectifié quatre fois, et conservé en flacon jaune bouché à l'émeri, s'est altéré seul, en l'espace de quelques mois, en fournissant une colophane jaune cassante. Peut-être faut-il voir là une influence de l'alcalinité du verre.

Le nitrile ayant subi seulement deux rectifications est beaucoup moins fragile, sans doute parce qu'il conserve encore un peu d'acide acétique ou chlorhydrique qui le stabilise. On peut aisément le garder plusieurs mois, même en flacon blanc, sans aucune altération,

La colophane provenant de la prise en masse du nitrile est dure et fragile aux chocs, parfaitement transparente, insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène et les acides dilués. Elle se dissout peu dans l'alcool, le chloroforme, la soude diluée, et HCl concentré, mieux dans l'acide acétique, et très bien dans l'acétone. Elle se carbonise à l'air lorsqu'on la chauffe. Elle contient de l'azote et des liaisons non saturées car elle absorbe Br en solution acétique en donnant une huile jaune. Des essais de dosage de ces liaisons par mesure d'indice de brome n'ont pas donné de résultats concordants.

C'est sans aucun doute un produit de polymérisation plus ou moins défini du nitrile vinylglycolique. Ultee (30) cite d'ailleurs un cas absolument analogue de polymérisation, observé sur un homologue inférieur, le nitrile glycolique : CHOH-CN .

Nitrile α oxy-penténique :

Nous n'avons préparé ce nitrile que dans le seul but de le soumettre à l'action de PBr_3 et par conséquent en faible quantité.

Un essai nous a montré qu'il ne pouvait être obtenu par la

méthode que nous venons de décrire pour son homologue inférieur. Il se forme au contraire avec un rendement acceptable (37 %) si l'on opère suivant les indications de Fittig (14).

Mais alors que cet auteur le décrit comme un liquide bouillant à 134-135° sous 15 mm. nous avons obtenu un produit passant à une toute autre température : 104-105° sous 15mm. et possédant d'autre part les constantes suivantes :

$n_{18,5}$: 1,4445	$d_{18,5}$: 0,980
(Fittig n'indique pas les constantes de son produit)	
RM mes. : 26,32	théor. : 26,18

DOSAGE D'AZOTE :

0,2034 gr $\longrightarrow$ 26,5 cm³ N à 20°5 sous 760 mm Hg
 N % trouvé : 14,60 ; théor. : 14,43 (Fittig : 15,12)

Notre cyanhydrine contient une double liaison susceptible d'être titrée avec une assez bonne approximation au mélange BrO³K—BrK :

I.	0,3172 gr. absorbent	6 cm ³ Br N/1	théor : 6,5 cm ³
II.	0,3210 gr.	6,1 —	6,6 —

Enfin sa constitution est déterminée par son hydratation, sous l'influence de HCl, laquelle fournit l'acide α oxy-penténique, déjà décrit par Fittig, et caractérisé :

1° Par sa transformation en dibromure saturé, cristallisé fondant à 69° puis 103°,5.

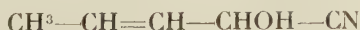
DOSAGE D'ACIDITÉ : 0,1544 gr. bromure saturent 5,5 cm³
 Ba(OH)² N/10 P.M. tr. : 281 ; théor. : 276.

2° Par sa transformation en sel de Calcium cristallisé.

DOSAGE DE H²O ET DE Ca : 0,3348 gr. sel $\longrightarrow$ 0,0394 H²O
 et 0,1456 SO⁴Ca. Trouvé % H²O : 11,76. Ca : 12,78.

Théor. pour (C⁵H⁷O³)²Ca. 2 H²O : H²O % : 11,75.
 Ca % : 13,07.

Tous ces résultats confirment que notre produit est bien la cyanhydrine :



et que le point d'ébullition donné par Fittig est inexact.

Esters de l'acide vinylglycolique :

Ils ont tous été préparés par la méthode qu'indique Van Sleen (10) pour l'ester éthylique. Nous n'avons que peu modifié cette méthode et l'avons étendue aux esters méthylique et propylique, lesquels n'avaient pas encore été obtenus.

Elle revient à faire passer un courant de HCl gazeux dans une solution alcoolique du nitrile, d'abord à 0° jusqu'à saturation, puis à ébullition du mélange. Nous avons trouvé avantageux de munir le ballon à réaction d'un puissant réfrigérant Vigreux ascendant qui fait rétrograder l'alcool, et évite des pertes importantes par entraînement.

De plus, nous avons renoncé à neutraliser le mélange après refroidissement, suivant la technique de Van Sleen. L'opération est longue, violente, et risque de saponifier une partie non négligeable d'ester. Il est bien préférable de verser le contenu du ballon dans un assez grand volume d'eau froide qui dissout HCl et NH_4Cl . L'ester qui ne s'est pas rassemblé à la surface, en une couche foncée, est récupéré par extraction à l'éther.

Nous avons essayé de procéder de façon encore plus simplifiée: filtrer simplement le sel d'ammonium et distiller directement le jus alcoolique brun obtenu. On ne gagne guère en rapidité. Le rendement est légèrement accru, mais le produit final est moins pur, car il conserve toujours des traces de HCl. La méthode est à rejeter.

Les rendements n'atteignent pas celui que prétend avoir obtenu Van Sleen (70 %). Nous n'avons pu dépasser 57 % pour l'ester méthylique, 56 % pour l'ester éthylique, et 51 % pour l'ester propylique. Mais il est à considérer que chaque opération fournit à côté de l'ester attendu, une proportion souvent appréciable d'acide vinylglycolique pur. De ce fait les rendements réels sont supérieurs aux chiffres ci-dessous. Les préparations qui donnent le plus d'acide sont celles de propylene. Celles de méthylene en fournissent beaucoup moins.

Voici les déterminations que nous avons effectuées sur nos trois esters :

A. COMBUSTIONS :

Méthylene : 0,3252 gr. $\rightarrow$ 0,2032 H_2O ; 0,6194 CO_2 ,
soit H % : 6,94 ; C % : 51,94.
calculé pour $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$: H % : 6,89 ; C % : 51,72.

Propylene : 0,2164 gr. $\longrightarrow$ 0,1620 H²O : 0,4670 CO².
 soit H % : 8,32 ; C % : 58,85.
 calculé pour C⁷H¹²O³ : H % : 8,33 ; C % : 58,33.

B. CONSTANTES :

α oxy.	Eb sous 15 mm	d	n	RM th.	RM mes.
méthylène .	61°	1,100 _{17,5}	1,438 ₁₉	27,89	27,69
éthylène ...	67°-68°	1,050 ₁₈	1,436 ₁₈	32,51	32,30
propylène ..	77-78°	1,008 _{20,5}	1,433 _{20,5}	37,13	37,13

Ce tableau montre de façon très nette la décroissance progressive des indices et des densités lorsque croît le poids moléculaire.

Le passage d'un ester à l'homologue supérieur élève le point d'ébullition d'une dizaine de degrés.

La RM. fournit des valeurs très voisines du chiffre théorique et présente une légère dépression.

Remarques : I. Nous n'avons pas eu l'occasion de distiller nos esters dans l'air, et par suite de constater la présence de cristaux en queue, comme l'indique Van Sleen, à propos de l'éthylène. Mais dans toutes nos rectifications sous pression réduite, lorsque nous avons eu des queues d'acide vinylglycolique nous avons observé, tout en fin, l'entraînement de la lactide cristallisée de cet acide. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce fait au paragraphe suivant.

II. D'autre part, un échantillon d'éthylène pure a spontanément et partiellement cristallisé en l'espace de six mois. Pareil fait n'a plus jamais pu être répété. Les cristaux, en très petite quantité, fondent à 99,5—101,5°. Ils sont solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une réaction acide. Leur nature est inconnue.

Acide vinylglycolique :

C'est une des préparations les plus délicates que nous ayons eues à effectuer. Elle semble être influencée par un grand nombre de facteurs encore mal connus et on ne peut, semble-t-il, la diriger à son gré. Nous avons essayé de modifier les conditions expé-

riméntales de plusieurs façons sans obtenir de résultats plus nets. Tantôt le rendement est assez bon (il ne dépasse cependant jamais 30 % et encore n'avons-nous atteint ce chiffre qu'une seule fois) ; le plus souvent il est déplorable et de l'ordre de 5 à 10 % en produit pur.

La méthode de préparation est simple : elle consiste à hydrolyser le nitrile, brut ou purifié, par de l'acide chlorhydrique plus ou moins dilué, à une température voisine de 0°. L'hydrolyse est assez lente ; il ne dépose du NH_4Cl qu'on essore ou dissout par l'eau, et on obtient un liquide jaune, sirupeux, qui contient l'acide libre. Toute la difficulté consiste à extraire et à purifier cet acide.

Lobry de Bruyn (28) l'avait isolé en passant par l'intermédiaire de son sel de zinc, et sans recourir à aucune distillation. Il avait obtenu une masse sirupeuse, fondant vers 40°, mais dont la pureté était difficilement contrôlable.

Van Sleen (10) utilisa le même procédé et constata, en effet, la présence d'impuretés dans le produit final. Il les élimina en majorité par des traitements successifs à l'eau, à la soude, et à l'acide sulfurique. Mais il ne put, néanmoins, distiller facilement l'acide purifié, qui passait sans palier net aux environs de 130-135° sous 17 mm. et accompagné, en queue, de ce que l'auteur appelle la lactone.

Nous avons cherché à nous affranchir du stade intermédiaire : sel de zinc, dont l'isolement amène une perte de temps considérable. A. Kirmann, au cours de recherches non publiées, avait réussi à distiller directement l'acide brut et, sur ses conseils, nous avons repris ses expériences. Malheureusement, les résultats furent assez mauvais et, de plus, très irréguliers.

Un des points délicats du problème consiste à extraire à l'éther l'acide de sa solution chlorhydrique. Nous avons fondé des espérances sur l'emploi d'un perforateur à épuisement continu. L'appareil n'a pas conduit au but désiré : l'acide extrait, longuement chauffé en solution étherée chlorhydrique, s'isomérisait en grande partie (10) et ne peut être purifié par la suite que difficilement.

Force nous fut de nous contenter de la classique extraction par agitation avec de l'éther à froid : épuisement laborieux pour lequel 10 à 15 traitements successifs se montrent nettement insuffisants dans la plupart des cas.

La seconde difficulté est la distillation de l'acide extrait. Le sirop obtenu par distillation de l'éther ne supporte pas la surchauffe, même dans le vide de 4^{mm} — du moins lorsqu'il est obtenu de la façon que nous venons d'exposer : nous verrons tout à l'heure qu'il est des cas où sa distillation est aisée. — De ce fait toute rectification en fait perdre une grande quantité, et on peut même dire qu'il est impossible de rectifier des portions impures provenant d'un tour de distillation précédent.

Nous n'entrerons pas dans le détail des essais nombreux que nous avons effectués en changeant les conditions, les concentrations d'acide, les dilutions de nitrile, puisqu'aucun d'eux ne nous a donné satisfaction. Nous nous contenterons de préciser la nature des produits obtenus par l'emploi du perforateur :

Le liquide visqueux abandonné par distillation de l'éther put se fractionner en deux parties liquides et une partie cristallisée.

1° *Portion liquide. Eb : 75° sous 16^{mm}.*

Constituée par de l'acide propionylformique :



Son point d'ébullition concorde avec celui donné par Van Sleen (74/15). Sa pureté n'est cependant pas suffisante pour qu'on puisse arriver à la faire cristalliser et à vérifier le point de fusion (30-31°) indiqué par cet auteur. Elle réagit immédiatement avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. L'oxime obtenue (eau chaude) fond à 155° au tube capillaire (V. Sleen : 154) et à 164° au Maquenne. De même le chlorhydrate de phénylhydrazine donne une hydrazone fondant à 152° au tube (déc.) et à 164° au Maquenne (auteurs indiquent de 148 à 152°).

2° *Portion cristallisée. Eb : 112-118° sous 16^{mm}.*

Identique à l'amide de l'acide cétonique précédent, déjà décrite par Claisen et Moritz (12). Elle présente les mêmes caractères physiques (solubilité, sublimation, forme cristalline) et fond à 117-118° au Maquenne (Claisen : 116-117°). Elle donne avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, en solution acétique, une phénylhydrazone qui fond à 118-119° ; une paranitrophénylhydrazone, obtenue dans les mêmes conditions, fond à 235-236° (crist. dans mél. hydro-alcoolique),

DOSAGES D'AZOTE :

Amide : 0,1766 gr. $\rightarrow$ 22,5 cm³ N à 20° sous 760 mm.

N % tr. : 14,56 ; théor. : 13,86.

P. nitro-phénylhydrazone : 0,2174 gr. $\rightarrow$ 44,5 cm³ N à 22° sous 768 mm.

N % tr. : 23,45 ; théor. : 23,75.

3° *Portion liquide. Eb* : 131° sous 16 mm.

C'est de l'acide vinylglycolique. Il y en a peu et sa pureté est discutable.

Autres préparations de l'acide vinylglycolique :

Nous avons été conduit à saponifier des acétines α esters du type :



et avons constaté que cette opération fournissait de l'acide vinylglycolique. Le rendement n'était pas excellent, mais l'acide brut, bien qu'ayant été extrait au perforateur après acidulation de la phase aqueuse par SO^3H^2 , ne présentait pas la moindre trace d'isomérisation ; sa distillation, très aisée, et presque sans résidu, fournit un des échantillons les plus purs que nous ayons jamais obtenu.

L'origine de l'acide semble donc influencer sur ses propriétés. Peut-être la présence de NH^4Cl ou d' HCl libre dans les eaux d'extraction est-elle néfaste au bon rendement de l'opération. Peut-être les éthers toujours aqueux, entraînent-ils une quantité plus importante de HCl que de SO^3H^2 , d'où plus grande facilité d'isomérisation ou de décomposition dans un cas que dans l'autre.

Quoi qu'il en soit, la méthode bien qu'indirecte, qui consiste à acétylet l'éthylène vinylglycolique et à saponifier l'ester acétique obtenu semble préférable, au point de vue de la pureté de l'acide final, à la méthode directe d'hydrolyse du nitrile.

Elle l'est également au point de vue du rendement. En effet, lorsqu'on effectue la première transformation du cycle :

Nitrile $\rightarrow$ Ethylène $\rightarrow$ Ethylène-acétine $\rightarrow$ Acide alcool

on obtient toujours à côté de l'ester attendu une portion assez forte d'acide vinylglycolique, et qui plus est, d'acide distillant pur au premier tour, sans décomposition sensible. Par exemple, dans une préparation d'éthylène ayant porté sur 315 grammes de nitrile, nous avons obtenu, à côté de 250 grammes d'ester pur, 36 gr. d'acide vinylglycolique pur, cristallisant spontanément dans le séparateur (ce qu'on n'observe jamais lorsqu'on utilise les préparations directes) et 28 gr. de portions intermédiaires riches en acide. Cela ferait déjà un rendement de 10 % si on ne s'intéressait qu'à l'acide pur, par conséquent un rendement au moins égal à celui qu'aurait donné l'hydrolyse du nitrile. En acétylant, puis saponifiant l'éthylène on aurait encore une importante quantité d'acide pur à ajouter à ce rendement.

Il pourrait sembler inutile de passer par le stade acétine. On pourrait espérer saponifier directement l'ester-alcool et arriver ainsi plus vite à l'acide : cela est impossible, par suite de l'isomérisation partielle soit de l'acide, soit de l'ester sous l'influence des solutions alcalines (p. 16 et 85).

En fait, la majorité de l'acide vinylglycolique utilisé dans ce travail provenait de la préparation de ses esters, et nous avons dû renoncer à l'hydrolyse de son nitrile.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE VINYLGLYCOLIQUE :

Elles ont été étudiées en détail par Van Sleen (10). Nous nous contenterons de donner la valeur de ses constantes :

Eb : 124° sous 9 mm.

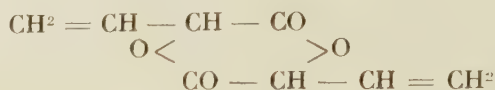
d_{21} : 1,202 n_{21} : 1,464 RM th : 23,27 mes. : 23,41

Il cristallise fort bien en longs prismes incolores et transparents, mais son hygroscopicité est telle qu'on ne peut déterminer avec rigueur son point de fusion, lequel semble voisin de 40°.

Il donne un dibromure cristallisé. Lobry de Bruyn indique pour point de fusion de ce produit 80° ; il dut l'avoir très impur. Van Sleen donne 121-121,5°. Nous avons trouvé (chloroforme) 123-124 au tube et au Maquenne.

Nous n'avons jamais remarqué son altération et sa transformation spontanée en « lactone » solide, comme le prétend Van Sleen. Mais nous avons pu constater que chaque distillation de

l'acide donnait en queue des quantités appréciables de cristaux blancs constitués par la lactide :



Lactide vinylglycolique :

Lorsqu'on chauffe à feu nu les goudrons bruns qui restent après distillation de l'acide vinylglycolique, il passe sans point fixe, entre 133° et 150° sous 18 mm. un liquide fluide qui cristallise en grande partie par refroidissement.

Par essorage et lavage, sur l'essoreuse même, avec le moins d'éther possible, on obtient une poudre cristalline blanche, dense, qui est la lactide presque pure. On l'obtient absolument pure après recrystallisation dans l'alcool.

Elle se présente alors sous l'aspect de plaquettes nacrées insolubles dans l'éther, l'eau et l'alcool chaud. Elle fond sans décomposition à 151-152°. Elle ne distille pas et se décompose même dans le vide, avant d'émettre des vapeurs.

Les alcalis l'hydrolysent en acide vinylglycolique. Elle est donc susceptible d'être titrée par acidimétrie après une courte ébullition en milieu basique.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,2060 gr. cristaux saturent 22,25 cm³ Ba(OH)² N/10
PM déduit : 81,5 ; théor. pour 1/2 (C⁴H³O³)² : 84.

DOSAGE DE Ba SUR LE SEL RÉSULTANT :

0,1970 gr. sel → 0,1340 gr. SO⁴Ba.
Tr. Ba % : 40,0 ; théor. pour (C⁴H³O³)² Ba : 40,4.

Une cryoscopie acétique donne 145 pour valeur du poids moléculaire (théorique 168) ce qui, joint aux résultats précédents, tranche la question de la formule en faveur d'une lactide et non d'une lactone.

Enfin, nos cristaux absorbent le brome assez lentement, en solution chloroformique. Le produit solide obtenu, cristallisé dans le benzène, fond à 225° et commence à se sublimer dès 190°. C'est un tétrabromure.

DOSAGE DE BROME :

0,2258 gr. bromure précipitent 18,6 cm³ NO³Ag N/10

Tr. Br % : 65,9 ; théor. pour C⁴H⁸O⁴ Br⁴ : 65,6

CHAPITRE II

Réactions Normales

I. — ACÉTYLATIONS

A) Des alcools

1. Nitrile α alcool :

Le nitrile α acétylé a déjà été obtenu par Van Sleen (10). Nous avons repris sa préparation et obtenu, également, un liquide bouillant à 73°5 sous 16 mm. (V. Sleen : 75/16) et de densité 1,034 à 16°5. Nous avons en outre mesuré son indice :

$$n_{16,5} : 1,425$$

ce qui nous a permis de calculer la valeur de la réfraction moléculaire :

$$\text{RM mes. : } 30,91 \quad \text{théor. : } 30,81$$

Le rendement de l'acétylation atteint 70 %.

2. Acide α alcool :

L'acétylation, qui donne de mauvais résultats par la méthode de Skraup (anh. acétique + SO^4H^2) est aisée par l'anhydride acétique et l'acétate de soude. Elle conduit par les traitements habituels à une masse cristallisée qu'on reprend par le toluène bouillant à plusieurs reprises.

Le produit purifié se présente sous forme d'aiguilles aplaties brillantes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondant à $114^{\circ}5$. Il est indistillable.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0454 gr. acétine saturent 3,18 cm^3 NaOH N/10

PM déduit : 143 ; théor. pour $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$: 144.

COMBUSTION :

0,2896 gr. acétine $\longrightarrow$ 0,1466 gr. H^2O ; 0,5412 gr. CO^2
soit H % : 5,62 ; C % : 50,8

Théor. pour $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$: H % : 5,55 ; C % : 50,0

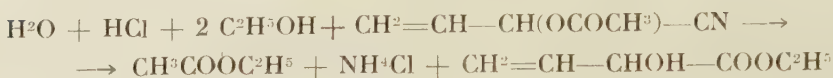
L'acétine-acide absorbe le brome, mais donne un bromure huileux.

3. Esters α alcools :

La méthode de Skraup donne des résultats aussi bons, sinon meilleurs, que celle à l'acétate. Dans l'un comme dans l'autre cas, la réaction est spontanée et conduit avec des rendements de l'ordre de 80 % pour l'ester méthylique, de 60 % pour son homologue éthylique, aux acétines normales.

Par contre, nous avons tenté de passer du nitrile α acétylé à l'éthylène α acétylée en utilisant le procédé qui, à partir du nitrile α alcool, donne l'ester α alcool (p. 44). L'essai n'a pas conduit au résultat espéré. L'estérification de la fonction CN se pro-

duit effectivement, mais elle s'accompagne de la saponification du groupe acétyle. On observe au total la réaction :



et, le produit finalement isolé est l'éthyline α alcool accompagné, en tête d'acétate d'éthyle, en queue d'acide vinylglycolique et de lactide.

Les α acétines sont des produits d'odeur douceâtre, insolubles dans l'eau, absorbant difficilement le brome en donnant des huiles incrystallisables. Leurs constantes sont réunies dans le tableau ci-dessous :

acétines α	Eb. sous 15 mm	d	n	RM th.	RM mes.
méthylène .	82°5	1,091 ₂₀	1,428 ₂₀	37,14	37,25
éthylène . . .	89°	1,054 ₁₇	1,4265 ₁₇	41,76	42,00

tableau qui fait ressortir l'existence d'une légère exaltation de la réfraction moléculaire pour les deux produits, qui montre, en outre, comme pour les alcools, une diminution des constantes avec l'augmentation du poids moléculaire, et une différence de l'ordre de 10° pour l'addition d'un CH², dans les points d'ébullition.

Les déterminations suivantes furent effectuées sur l' α acétoxy-vinylacétate d'éthyle :

COMBUSTION :

0,2636 gr. acétine $\longrightarrow$ 0,1678 gr. H²O ; 0,5412 gr. CO²
soit H % : 7,07 ; C % : 56,0
Calculé pour C⁸H¹²O⁴ : H % : 6,98 ; C % : 55,8.

INDICE DE SAPONIFICATION :

16,723 gr. acétine, saturent 195,4 cm³ NaOH N/1
P.M. déduit : 171 ; théor. : 172.

La résistance des acétines α esters à toute transposition a été signalée dans la première partie (Chap. I § I).

4. Acide γ alcool :

L'acide trans γ oxycrotonique s'acétyle assez aisément dans les conditions où son isomère vinylglycolique fournit lui-même une acétine.

La masse cristallisée qui résulte du traitement, extraite au toluène bouillant, donne des aiguilles feutrées qu'on recristallise dans le mélange toluène-éther de pétrole. On obtient des cristaux blancs très fins, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils fondent à 97-98°.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0852 gr. acétine neutralisent 5,95 cm³ NaOH N/10
P.M. déduit : 143 ; théor. : 144.

INDICE DE SAPONIFICATION :

0,0693 gr. acét. neutr. après 1 h. au B.M. 9,80 cm³ NaOH N/10
P.M. déduit : 141,5 ; théor. : 144.

COMBUSTION :

0,1218 gr. acétine $\longrightarrow$ 0,0616 gr. H₂O ; 0,2266 gr. CO₂
soit H % 5,62 ; C % : 50,7
Théor. pour C⁶H⁸O⁴ : H % : 5,55 ; C % : 50,0

L'acide γ acétylé absorbe le brome en solution chloroformique. Il donne un produit cristallisé instable, qui se résinifie rapidement.

B) Des bromures

1. Acide γ bromé :

L'acide γ bromocrotonique, chauffé au bain-marie avec une solution acétique d'acétate de soude pendant une dizaine d'heures, se transforme en un acide acétylé dont la purification est malaisée. On peut l'obtenir, fondant à 96-98°, après des recristallisations successives dans le mélange toluène-éther de pétrole.

Il est identique à l'acide γ acétylé issu de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide γ oxy-crotonique trans. Leur mélange fond, en effet, à 97-98°.

2. Esters γ bromés :

Traités pendant une douzaine d'heures au B.M. par l'acétate de soude en solution acétique, les γ bromoesters échangent leur halogène contre un radical acétyle. Les traitements usuels permettent d'isoler du mélange final des produits liquides, d'odeur agréable, qui sont les γ acétoxy-esters.

L'ester méthylique cristallise vers 20°5. L'ester éthylique reste liquide dans le mélange glace- CaCl_2 . Leurs constantes sont les suivantes :

γ acétines	Eb. sous 45 mm	d	n	RM th.	RM mes.
méthylène .	108-109°	1,116 _{23,4}	1,4465 _{23,4}	37,14	37,80
éthylène . . .	115-116°	1,075 ₂₃	1,4445 ₂₃	41,76	42,52

Rendements : ordre de 30 % pour l'éthylène

72 % pour la méthylène.

Le tableau ci-dessus fait ressortir toujours aussi nettement les mêmes influences, sur le point d'ébullition et les constantes, de l'accroissement du poids moléculaire.

De plus, si on le compare au tableau analogue de la page 54 relatif aux α acétoxy-esters isomères, on peut faire deux constatations intéressantes :

1° Les γ acétines ont des points d'ébullition supérieurs d'environ 26° à ceux des α acétines isomères.

2° L'exaltation de la réfraction moléculaire est plus forte pour les γ acétines que pour les α acétines isomères. Le passage α — γ du radical acétyle accroît cette exaltation de 0,5 environ :

	E α	E γ	Δ E	ex RM α	ex RM γ	Δ ex RM
acétine-méthyl	82,5	108	26,5	0,11	0,66	0,55
— -éthyl.	89	115	26	0,24	0,76	0,52

Nous verrons d'autres exemples de ces faits avec les autres couples d'isomères que nous serons amené à signaler par la suite.

II. — SAPONIFICATIONS

A) Des acétines

1. Acétines γ esters :

Très difficiles à saponifier, elles forment sur les solutions alcalines une couche insoluble qui ne disparaît qu'après plusieurs jours de chauffage au bain-marie bouillant. Pendant ce traitement prolongé, le liquide brunit assez fortement. La soude, la potasse et les carbonates alcalins ont été employés concurremment comme agents de saponification. Tous donnent le même résultat qualitatif sinon quantitatif ; le milieu le plus favorable quant au rendement est une solution saturée de CO_3K^2 à laquelle on ajoute peu à peu des pastilles de KOH au fur et à mesure que l'acétine se dissout.

Lorsque le tout est homogène on laisse refroidir, acidule franchement à SO^+H^2 et extrait longuement à l'éther. Il est avantageux d'effectuer cet épuisement à l'aide d'un perforateur. L'éther chassé après repos sur SO^+Na^2 sec abandonne une masse sirupeuse qui ne tarde pas à cristalliser en grande partie.

On essore, et lave avec très peu d'éther les cristaux restés sur l'essoreuse afin de les séparer des produits jaunes huileux qui les enduisent. Il ne reste plus qu'à recristalliser le produit dans le toluène bouillant ou mieux l'acétate d'éthyle. On obtient finalement des cristaux blancs trapus, bien constitués, d'acide γ oxy-crotonique trans :



Le rendement peut atteindre 36 %.

Outre ces saponifications à chaud, nous avons essayé l'attaque des acétines-esters par $\text{Ba}(\text{OH})^2$ à température ambiante. Au bout de 40 heures de présence, l'acidulation du milieu et son extraction au perforateur ont amené l'isolement d'un liquide épais, partiellement cristallisé. Le liquide, en petite quantité, était de composition complexe. Sa distillation a semblé mettre en évidence un petit palier correspondant au point d'ébullition

de l'alcool γ ester. Les cristaux étaient de l'acide γ oxycrotonique identique à celui fourni par les autres saponifications.

Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, la pyridine, l'acide acétique froids, le chloroforme et l'acétate d'éthyle chauds. Il se dissout mal dans l'éther, le toluène et le benzène bouillants. Il est presque insoluble dans l'éther de pétrole et l'oxyde d'amyle (solubilité : 0,6 gr. par litre à 20°).

Il fond à 107,5-108,5°, mais n'est pas susceptible de distiller sans décomposition même sous 4 mm.

L'établissement de sa formule développée repose sur les constatations suivantes :

1° *C'est un acide :*

Ses solutions aqueuses rougissent l'héliantine.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0794 gr. acide neutralisent 7,85 cm³ Ba(OH)² N/10

PM déduit : 101 ; théor. : 102

2° *C'est un composé éthylénique :*

Il absorbe le brome naissant, ce qui permet d'effectuer un dosage par l'emploi d'une solution titrée de BrO³K.

0,1812 gr. acide absorbent 3,4 milliat. de Br

PM déduit : 106 ; théor. : 102

Des eaux, on peut extraire à l'éther le dibromure cristallisé, mais il est plus commode de le préparer en recouvrant directement de brome l'acide éthylénique solide, et recristallisant dans le chloroforme bouillant, où il est peu soluble, le produit d'addition formé.

C'est une poudre blanche microcristalline, qui fond à 123-124° au tube, avec décomposition partielle, et à 160° au bloc Maquenne. Ce n'est que par coïncidence que le point de fusion au tube est le même que celui du dibromure de l'acide vinylglycolique. Le mélange des deux bromures isomères fond dès 108°.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0794 gr. acide neutralisent 7,85 cm³ Ba(OH)² N/10

PM déduit : 265 ; théor. : 262

DOSAGE DE BROME :

0,1178 gr. bromure précipitent 9,1 cm³ NO³Ag N/10

Br % tr. : 61,7 ; théor. : 61,2

3° Il contient 3 atomes d'oxygène par molécule :

Cela résulte des valeurs du poids moléculaire fournies par les mesures précédentes. Une combustion et une cryoscopie le confirment :

COMBUSTION :

0,1970 gr. cristaux $\longrightarrow$ 0,1068 gr. H²O ; 0,3380 gr. CO²

soit H % : 6,02 ; C % : 46,79

Théor. pour C⁴H⁶O³ : H % : 5,88 ; C % : 47,06.

CRYOSCOPIE ACÉTIQUE :

Valeur extrapolée : 109 P. M. théor. : 102

4° Le troisième atome d'oxygène fait partie d'un oxhydrile d'alcool :

Il ne peut, étant donné l'existence de la double liaison, faire partie d'un groupe —C=O. De fait, tous les réactifs de cétone et d'aldéhyde essayés, sont restés sans action, même après un contact prolongé avec nos cristaux.

Il pourrait, si notre produit était un oxyde d'éthylène du type :



constituer une liaison interne. Cette hypothèse, peu probable d'après les résultats de la combustion (elle exige H % : 4,00 et C % : 48,00) fut définitivement rejetée après constatation qu'un chauffage de huit jours en tube scellé, à 100°, n'amenait aucune modification du produit.

L'oxygène ne peut donc faire partie que d'un oxhydrile alcoolique. Il est d'ailleurs possible, nous l'avons vu (p. 55) d'obtenir une acétine. Nous verrons également qu'on peut obtenir un éther-sel chloré connu (p. 74). Enfin les résultats de l'oxydation et de l'hydrogénation de nos cristaux, résultats que nous allons exposer, apportent deux nouvelles preuves de l'existence, dans leur formule, d'un oxhydrile d'alcool primaire.

Cependant, nous n'avons pu obtenir ni benzoate, ni paranitrobenzoate, ni phényluréthane, ni phtalate acide. Des essais de dosages d'OH par la méthode de Zérewitinoff ont également échoué : l'oxyde d'amyle est inutilisable comme solvant à cause de la trop faible solubilité de nos cristaux, et l'emploi de pyridine a donné des résultats discordants. Il faut voir vraisemblablement la raison de ces insuccès dans la présence de la fonction acide qui intervient plus ou moins elle-même sur les réactifs. De fait, il suffit de masquer cette fonction, par exemple en la transformant en ester pour avoir aussitôt les réactions de l'oxhydrile alcoolique (cf. p. 67 l'obtention de paranitrobenzoates à partir des γ oxycrotonates d'éthyle et de méthyle).

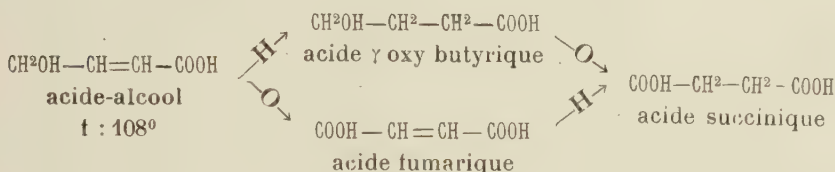
5° L'oxhydrile alcoolique est en γ par rapport à la fonction carboxyle :

Cela résulte, et de l'hydrogénation, et de l'oxydation de notre acide-alcool.

Traité par CrO_3 en solution acétique, suivant la technique de Willstaëter (31) il s'oxyde spontanément et conduit par extraction à l'éther (perforateur) à une masse acide infusible, mais sublimable, qui fut purifiée par cristallisation dans l'eau chaude. Son point de sublimation (200°) des dosages d'acidité (PM : 116,5) le point de fusion d'un sel d'hydrazine déjà obtenu par Curtius (32) permettent d'affirmer qu'on est en présence d'acide fumarique. Une preuve supplémentaire en est fournie par son hydrogénation catalytique, à l'aide de noir de platine Faillebin (33), en acide succinique, vérifié de façon certaine par son point de fusion et un essai de mélange avec un échantillon pur.

Renversant l'ordre des opérations, nous avons directement soumis notre acide-alcool éthylénique à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine. La saturation, rapide, s'est produite avec échauffement et absorption de la quantité théorique de gaz. Le produit obtenu possédait une odeur butyrique très accusée. C'était un liquide distillant mal, vraisemblablement mélange d'acide γ oxy-butyrique et de γ lactone. En raison de sa faible quantité nous n'avons pu pousser les rectifications, mais nous avons oxydé par CrO_3 acétique la totalité du produit. Cela nous a fourni encore de l'acide succinique, vérifié par son point de fusion.

Le schéma ci-dessous résume les opérations et démontre pour notre acide-alcool cristallisé, l'exactitude de la structure que nous lui avons assignée :



6° L'acide γ oxy-crotonique cristallisé est un isomère trans :

On connaissait déjà, par les travaux de Lespieau (5) un acide γ oxy-crotonique ou plutôt sa lactone :



en laquelle il se transforme avec facilité, et qui est seule stable à chaud.

Notre acide résiste fort bien à la chaleur. Il se décompose complètement si on le soumet à un chauffage intense, mais ne conduit jamais à la lactone ci-dessus. Il est donc tout à fait conforme à la règle de Van t'Hoff sur la stéréoisométrie éthylénique, d'attribuer à l'acide de Lespieau la configuration cis, et au nôtre la structure trans.

D'ailleurs l'oxydation de notre acide-alcool fournit, on l'a vu, de l'acide fumarique, c'est-à-dire un diacide trans, ce qui est un fait à l'appui de notre thèse.

Remarque : Van Sleen avait signalé l'existence d'un acide cristallisé fondant à $108-110^{\circ}$ (10). Il l'avait obtenu, en faible quantité, à la suite d'un long chauffage du vinylglycolate de baryum en solution étherée chlorhydrique, et lui supposait, après une étude sommaire, la structure d'un produit de condensation (acide dipropionylformique).

Il est probable qu'il s'agissait plutôt d'acide γ oxy-crotonique trans ; sa production se ramènerait à une isomérisation par anionotropie, ce qui n'aurait, dans les conditions envisagées, rien d'extraordinaire (comparer p. 84 avec l'isomérisation analogue de l'acide α chlorovinylacétique).

Nous avons repris les essais de Van Sleen, mais n'avons jamais pu isoler la moindre trace d'acide cristallisé.

B) Des bromures

1. Bromures γ esters :

Braun (6) ayant obtenu le γ bromo-crotonate d'éthyle, le soumit à des essais de saponification partielle, à froid, par la potasse ou la baryte. Il obtint l'acide γ bromo-crotonique, à côté d'autres produits. Nous avons repris ses tentatives successivement sur l'ester éthylique et l'ester méthylique. Sans obtenir, toutefois, d'aussi bons rendements que l'auteur américain, nous avons pu isoler effectivement un acide cristallisé fondant à 74° et donnant par des indices d'acidité et des dosages d'halogène les valeurs attendues (p, 83). Le liquide qui accompagnait les cristaux fut distillé. Il est composé en grande partie d'ester γ bromé intact et présente un léger palier au point d'ébullition du γ oxy-ester, lequel aurait pris naissance par saponification de l'halogène seul.

Avec la soude concentrée et chaude, il était à prévoir qu'on aurait saponification des deux fonctions ester et bromure. L'expérience a confirmé ce fait : elle permet d'isoler, après une nuit de chauffe douce, des cristaux qui, après purification, fondaient à 107° et qu'un essai de mélange a caractérisé comme de l'acide γ oxy-crotonique trans. Tous comptes faits, ce moyen de préparation de l'acide γ alcool se trouve être aussi avantageux au point de vue du rendement ($> 10\%$) que le procédé indirect qui consiste à passer par l'acétine. Il a le mérite d'être infiniment plus rapide.

Il était intéressant de connaître ce que donnerait la saponification par NaOH à température ambiante. Le résultat, assez inattendu, est le même que l'on parte des esters méthylique, éthylique, ou propylique. La dissolution du bromure dans la solution alcaline est seulement d'autant plus lente que le poids moléculaire est élevé : elle demande deux jours d'agitation continuelle pour la propylène. Lorsque le mélange est homogène (il a en général jauni fortement) on l'extrait à l'éther afin d'éliminer le peu d'ester non saponifié, puis on l'acidule franchement à SO_3H^2 . On constate alors une précipitation abondante de cristaux très fins et assez denses, qu'on essore, lave à l'eau froide, et recristal-

lise dans l'eau bouillante. Leur étude, sur laquelle nous allons donner des détails, les définit comme étant l'éther-oxyde de l'acide γ oxy-crotonique trans.

Les eaux d'essorage contiennent encore un peu de cet oxyde qu'on récupère par une ou deux extractions à l'éther. Soumises enfin à une extraction prolongée au perforateur, elles fournissent une quantité relativement importante d'acide γ oxy-crotonique cristallisé.

Voici par exemple le rendement d'une opération :

68 grammes de méthylène γ bromée, agités avec une solution de 35 grammes de soude dans 250 cm³ d'eau, ont disparu en 24 heures. Par acidulation ont précipité 8,5 grammes de cristaux d'oxyde. L'extraction à l'éther en a fourni encore 2 grammes. L'épuisement au perforateur a permis d'isoler finalement 6 grammes d'acide-alcool. Soit au total un rendement voisin de 50 %.

Il arrive souvent, par suite d'un contact insuffisant avec la soude, que les cristaux d'oxyde soient souillés d'acide γ bromé. On les en purifie aisément par traitement à l'éther de pétrole bouillant qui dissout bien l'acide halogéné et peu l'oxyde. L'acide γ bromocrotonique ainsi extrait, ne peut cependant, de son côté, être obtenu exempt d'impuretés, et fond toujours mal (72-74°). Il semble être un produit intermédiaire dans la réaction de saponification, car, mis de nouveau en présence d'alcali, il donne de nouvelles quantités d'oxyde et d'acide-alcool.

L'oxyde de l'acide γ oxy-crotonique trans :



est un solide blanc, fondant à 195°, soluble dans l'alcool et l'eau bouillante, peu dans l'acétate d'éthyle bouillant, insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et l'acide acétique. Le meilleur solvant pour le recristalliser est l'eau.

1° *C'est un acide :*

Il se dissout dans les liqueurs alcalines et peut être titré dans l'eau chaude ou l'alcool. La moyenne de quatre déterminations, faites dans des conditions diverses avec des indicateurs différents et des liqueurs de soude ou de baryte, a donné 94 (trouvé : 93 ; 92,6 ; 95,3 ; 94,6.) La théorie exige 93 pour un seul COOH.

Les sels d'argent et de baryum sont cristallisés :

DOSAGE D'ARGENT :

0,1476 gr. sel donnent 0,0806 gr. Ag.
Trouvé. Ag % : 54,7 ; théor : 54,0

DOSAGE DE BARYUM :

0,3592 gr. sel donnent 0,2562 gr. SO^4Ba
Trouvé. Ba % : 42,0 ; théor : 42,6

2° *C'est un composé non saturé :*

Il absorbe le brome et donne un tétrabromure cristallisé soluble dans l'éther, l'acide acétique, l'alcool et l'acétate d'éthyle, insoluble dans les autres solvants. On le recristallise par précipitation de sa solution étherée à l'aide d'éther de pétrole. On l'obtient alors sous forme d'une poudre blanche, microcristalline fondant à 191°.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0940 gr. bromure neutralisent 3,7 cm^3 $\text{Ba}(\text{OH})^2$ N/10
PM déduit : 254 ; théor pour un COOH : 253

DOSAGE D'HALOGÈNE :

0,2098 gr. bromure précipitent 16,6 cm^3 NO^3Ag . N/10
Trouvé Br % : 63,3 ; théor pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^5\text{Br}^4$: 63,3

3° *La combustion et la cryoscopie sont d'accord avec la formule envisagée :*

COMBUSTIONS :

I.	0,2352 gr. cristaux	→	0,1122 gr. H^2O	;	0,4480 gr. CO^2					
II.	0,2300 gr.	—	→	0,1118 gr.	— 0,4354 gr. —					
	Calculé	I. H %	:	5,30	;	C %	:	51,95		
		II. H %	:	5,40	;	C %	:	51,62		
		Théorique pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^5$	:	H %	:	5,37		C %	:	51,61

CRYOSCOPIES :

La cryoscopie du produit lui-même offre des difficultés sérieuses par suite de son insolubilité dans tous les solvants usuels. Nous avons essayé des cryoscopies dans le camphre (méthode de Rast) : elles ont donné des résultats discordants.

L'ébullioscopie dans l'acétate d'éthyle s'est également révélée impossible par défaut de solubilité.

Une cryoscopie a pu être faite, néanmoins sur le tétrabromure, lequel se dissout bien dans l'acide acétique. Elle a donné pour valeur du poids moléculaire de ce tétrabromure 490 (valeur extrapolée à l'origine). Théorique pour $C^8H^{10}O^3Br^4$: 506.

4° La structure de l'oxyde est prouvée par l'hydrogénation :

Par agitation, dans une atmosphère d'hydrogène, de l'oxyde diéthylénique en présence de noir de platine, on espérait passer à l'oxyde saturé.

L'expérience a montré que la réaction ne s'arrêtait pas là, et qu'elle s'accompagnait de la coupure du pont oxydique avec obtention :

I. *D'acide butyrique*, nettement reconnaissable à son odeur, isolé d'ailleurs par distillation (1 cm³ passe à 164-165°) et donnant un sel d'argent sur lequel fut effectué un dosage :

0,1046 gr. sel donnent 0,0584 gr. Ag
soit Ag % : 55,8 Théor : 55,4

II. *D'acide γ oxy-butyrique*, qui se transforma en lactone lors de sa distillation et qu'on isola sous cette forme (2 cm³ passent à 195-197° non corr.). La lactone γ oxy-butyrique a été reconnue en outre par le point de fusion de son sel d'hydrazine (f : 92°,5) déjà obtenu par Carrière (34) et par son oxydation chromique en acide succinique.

La saturation et la coupure d'une molécule d'oxyde diéthylénique doivent donc absorber trois volumes d'hydrogène. Le fait fut vérifié en opérant sur un poids connu de produit et en mesurant la quantité de gaz absorbée.

2,04 gr. soit 1,09 millimol. d'oxyde ont absorbé en 2 heures (vitesse initiale 3 l. heure) 675 cm³, soit 3,15 millimol. d'hydrogène.

De ces multiples constatations résulte que l'on est tout à fait en droit de considérer les cristaux f. 195 comme l'oxyde de l'acide γ oxy-crotonique trans.

Il ne semble pas, d'ailleurs, que cet oxyde soit un produit intermédiaire dans la transformation des γ bromoesters en γ oxy-acide. Il résiste en effet à 4 heures d'ébullition avec de la soude. Ce serait un produit secondaire provenant de l'élimination d'une molécule d'hydracide entre une molécule d'acide-alcool et une d'acide bromé.

Saponification des γ bromoesters par AgOH :

Puisque NaOH, même à froid, conduit à des produits acides nous avons essayé l'action de l'hydrate d'argent fraîchement précipité, sur les γ bromo-esters, dans l'espoir de n'enlever que l'halogène. La tentative fut couronnée de succès : le brome fut entièrement saponifié par une agitation, à froid, durant quelques heures, d'une suspension aqueuse d'AgOH avec les bromures, et on arriva finalement aux esters γ alcools.

Réalisée sur les esters méthylrique et éthylique γ bromés l'opération a ainsi conduit à isoler des liquides légèrement épais d'une odeur rappelant, surtout pour la méthylène, le champignon frais, et possédant les constantes suivantes :

(pour l'éthylène, les constantes sont données sous réserves ; l'échantillon que nous possédons n'est pas parfaitement pur)

γ oxy	Eb. sous 45 mm	d	n	RM th.	RM mes.
méthylène .	118°	1,123 ₂₀	1,465 ₂₀	27,89	28,55
éthylène . . .	125°	1,075 ₂₁	1,452 ₁₈	32,51	32,53

Les points d'ébullition de ces deux produits sont anormalement élevés. Il n'est pas possible de les comparer à ceux des homologues saturés, lesquels sont encore inconnus, mais si on les rapporte à ceux des alcools α (p. 45) on constate que la différence des points d'ébullition pour chaque couple d'isomères synioniques est de :

$$\begin{array}{ll} \text{méthylènes :} & 118 - 61 = 57^\circ \\ \text{éthylènes :} & 125 - 67 = 58^\circ \end{array}$$

c'est-à-dire le double de ce qu'on serait en mesure d'attendre (environ 30°).

Il semble pourtant hors de doute qu'on est bien en présence des γ oxy-esters. En effet l'un comme l'autre de ces produits donne avec facilité un paranitrobenzoate cristallisé, fondant à 73° pour l'éthylène, et à 76° pour la méthylène, ce qui montre l'existence d'une fonction alcool.

Tous deux conduisent par action de la soude à l'acide γ oxy-crotonique trans. Les indices de saponification effectués à partir de la méthylène sont convenables :

1,3050 gr. méthylène saturent 11,4 cm³ soude N/10
PM déduit : 114,5 ; théor : 116

Ils contiennent une double liaison titrable au bromate-bromure, bien qu'avec difficulté :

0,3262 gr. méthylène absorbent 5,3 milliat. de Br
PM déduit : 123 ; théor : 116

Les bromures sont malheureusement incristallisables.

Enfin la combustion, effectuée sur la méthylène est correcte :

0,2948 gr. méthylène $\longrightarrow$ 0,1810 gr. H₂O ; 0,5584 gr. CO₂
soit H % : 6,82 ; C % : 51,66
Théor pour C⁷H⁸O³ : H % : 6,89 ; C % : 51,72

Le point d'ébullition élevé des γ oxycrotonates d'éthyle et de méthyle est sans doute une conséquence de leur structure trans. Ce n'est pas la première fois, en effet, qu'on signale dans la littérature chimique des produits de structure trans dont les températures d'ébullition sont anormalement hautes (aldéhyde crotonique, par exemple).

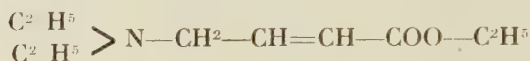
III. TRANSFORMATION DES γ BROMURES EN AMINES

La γ bromo-éthylène, diluée de deux fois son poids d'éther sec, réagit spontanément sur la diéthylamine anhydre prise en léger excès sur la théorie et des cristaux abondants de bromure d'amine précipitent. On abandonne douze heures, filtre, et distille. On obtient avec un rendement de 60 % un produit que ses constantes ;

Eb : 111-111°,5 sous 15 mm.

d : 0,924 n : 1,450 à 22°

caractérisent comme la γ amine substituée :



RM mes. : 53,81 RM théor. : 53,41

DOSAGE D'AZOTE :

0,5882 gr. amine donnent 38,5 cm³ Azote à 20° sous 760 mm.

soit : N % : 7,50 ; théor : 7,58

PICRATE : cristallisé (alcool) fond à 97-98°

L'amine substituée est incolore au moment de sa préparation Elle jaunit puis brunit, même en tube scellé, au bout de quelques jours.

IV. — CHLORURATIONS

A) Des esters α alcools

La substitution de l'halogène au groupe OH fut réalisée par la méthode de Darzens (35) Gautier (36) : SOCl² tombe goutte à goutte dans le mélange refroidi, et constamment agité, d'alcool et de pyridine. On abandonne une heure le produit brun et partiellement cristallisé, ajoute de l'eau et extrait à l'éther. L'éther séché avec soin et chassé, abandonne un liquide brun-noir qu'on distille sans colonne afin de le séparer des goudrons, puis qu'on rectifie en deux tours.

On obtient finalement un liquide jaune clair, devenant incolore au bout de quelques heures, et possédant une odeur prononcée de menthe, d'autant plus agréable que l'on s'élève dans la série des homologues.

Nous avons ainsi préparé les chlorures des vinylglycolates de méthyle, éthyle et propyle. Leurs constantes sont réunies ci-dessous :

α chloro	Ebullition		d	n	RM th.	RM mes.
	15 mm	P.A.				
méthylène	49-50°	149°	1,131 _{24,5}	1,440 _{24,7}	31,23	31,35
éthylène ..	59°	161°	1,079 _{27,5}	1,437 _{27,5}	35,85	36,06
propylène	73-74°		1,046 ₁₉	1,438 ₁₉	40,47	40,78

Les rendements atteignent 88 % pour le premier, 80 et 60 % pour le second et le troisième.

Des essais de chloruration par PCl_3 et POCl_3 n'ont pas donné de résultats précis.

Nos trois esters chlorés sont des α chlorovinylacétates de formule générale :



Les dosages d'halogène effectués (sur les deux premiers seulement) sont corrects :

méthylène : 0,3044 gr. $\rightarrow$ AgCl : 0,3222 gr. soit Cl % : 26,18
théor : 26,39

éthylène : 0,3022 gr. $\rightarrow$ AgCl : 0,2940 gr. soit Cl % : 24,05
théor : 23,90

Les réfractions moléculaires présentent de faibles exaltations, comme chez tous nos dérivés α substitués.

Les points d'ébullition de nos produits sont très voisins de ceux de leurs homologues saturés et inférieurs d'environ 30° à ceux de leurs isomères synioniques γ chlorés, ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous :

Chlorures	α saturés	α éthyléniques	γ éthyléniques
méthylène ..	145°	149°	?
éthylène	157°	161°	192°

Cette différence de 30°, déjà signalée à propos des acétines (p. 56) se retrouve entre les points d'ébullition de la majorité des isomères α et γ substitués, tant éthyléniques que saturés (voir tableau général page 107).

La transformation de nos esters α chlorés en acide α chloro-vinylacétique (p. 74) ou en acide α et γ chlorocrotoniques (p. 91 et 84) règle de façon définitive la question de leur structure.

B) Du nitrile α alcool

La méthode de Gautier (36) ne s'applique pas telle quelle. Le nitrile-alcool étant d'une sensibilité extrême à l'action des bases (p. 42), l'addition de pyridine suffit à provoquer sa décomposition brutale avec échauffement considérable et carbonisation de la masse. D'autre part, nous avons essayé de nous passer de l'emploi de pyridine, conformément aux indications de Meisenheimer (4); les résultats furent très mauvais.

Nous nous sommes alors arrêté à la technique suivante. Le nitrile-alcool, dilué de deux fois son volume d'éther anhydre, est versé dans un ballon refroidi par de la glace. En agitant continuellement, on introduit alors goutte à goutte, et par deux ampoules à brome séparées, la pyridine et le SOCl_2 , de telle sorte qu'il y ait toujours un léger excès du second produit sur le premier (ce qu'on réalise en faisant couler un peu plus vite le chlorure que la base tertiaire). Chaque goutte de pyridine produit un trouble blanc qui se dissout dans la masse, laquelle brunit assez rapidement et s'épaissit jusqu'à consistance sirupeuse. On laisse reposer une heure, traite par l'eau et termine comme pour les esters, en effectuant, toutefois, les distillations sous un vide moins poussé, et la rectification finale dans l'air.

On sépare ainsi, d'une quantité assez faible de nitrile intact, un liquide mobile, volatil, d'une odeur pénétrante rappelant celle du chloroforme, et que nous avons caractérisé comme l' α chloro-nitrile :



Le rendement atteint 50 %.

Ce nitrile prend seul naissance si, comme nous l'avons indiqué, on prend soin de modérer la chloruration par l'emploi d'un solvant. En l'absence d'éther, la réaction de SOCl_2 est beaucoup plus violente et ne conduit pas uniquement au produit attendu. On isole, lors des rectifications, à côté de nitrile α chloro-vinylacétique, un égal volume de queues constituées par un liquide jaune vif, émettant des vapeurs jaunes lors des distillations, et

qui se présente, à l'analyse, comme un nitrile saturé dichloré. On obtient également très peu de cristaux, fondant à 106° après recristallisation dans le benzène, contenant du chlore, présentant une fonction acide, et dont la nature est inconnue. La formation de ces composés diminue le rendement en α chloro-nitrile, lequel ne dépasse guère finalement 5 %.

Le nitrile α chlorovinylacétique, liquide incolore au moment de son obtention, jaunit lentement à la lumière. Il possède pour constantes :

Eb : 133-134 sous 760 mm.
82- 84 sous 130 mm.

d_{20} : 1,073 n_{20} : 1,441 RM théor : 24,90 ; mes : 24,98

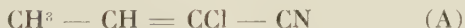
DOSAGE D'AZOTE :

0,2636 gr. nitrile $\rightarrow$ 32 cm³ azote à 22° sous 763 mm.
soit N % : 13,7 ; Théor. pour C⁴H⁴ClN : 13,8

DOSAGE DE CHLORE :

0,2288 gr. de nitrile précipitent 22,4 cm³ NO³Ag N/10
soit Cl % : 34,8 ; théor pour C⁴H⁴ClN : 35,0

Son point d'ébullition est assez voisin de celui du nitrile saturé α chloré (142°) et situé à une trentaine de degrés au-dessous de celui du nitrile γ chlorocrotonique (73° sous 15 mm.). Mais il est aussi suffisamment voisin de celui (136°) du nitrile α chloro-crotonique isomère :



pour qu'on soit dans l'obligation de différencier les deux produits.

Cette différenciation a été faite en transformant, à froid, notre nitrile chloré en méthylène chlorée, par estérification à l'aide de HCl gazeux, au sein de l'alcool méthylique. L'opération conduisit à de l' α chlorovinylacétate de méthyle, reconnu par ses constantes, à un peu d'une méthylène saturée dichlorée, et à une quantité notable de cristaux d'une amide dichlorée saturée. On ne put isoler aucune trace d' α chlorocrotonate de méthyle, ce qui élimine, pour notre nitrile chloré, l'hypothèse de la formule (A).

Voici les constantes des produits dichlorés saturés énumérés au cours de ce paragraphe :

Nitrile dichloré jaune

Eb : 74-78° sous 17,5 mm. d_{18} : 1,252 n_{18} : 1,460
RM mes : 29,53 ; théor : 29,13

DOSAGE D'AZOTE :

0,3970 gr. nitrile $\longrightarrow$ 35 cm³ N à 18° sous 768 mm.
soit N % : 10,2 ; théor. pour C⁴H⁵Cl²N : 10,1

DOSAGE DE CHLORE :

0,1624 nitrile précipitent 22,55 cm³ NO³Ag N/10
soit Cl % : 49,4 ; théor. pour C⁴H⁵NCl² : 51,4

ACTION DE NaOH :

Perd HCl et donne par hydrolyse l'acide α chlorocrotonique trans.

Amide dichlorée

Recristallisée dans C⁶H⁶. Paillettes blanches, fusibles à 121° insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther.

DOSAGE DE CHLORE :

0,2114 amide donnent 0,3914 gr. ClAg
soit Cl % : 45,75 ; théor. pour C⁴H⁷ONCl² : 45,50

ACTION DE NaOH :

Perd HCl et donne par hydrolyse l'acide α chlorocrotonique trans.

ACTION DES ACIDES :

HCl, même concentré et bouillant, reste sans action. Il en est de même de SO⁴H² pur, lequel dissout l'amide sans la transformer.

Méthylène dichlorée

Eb : 84-85° sous 20 mm. d_{18} : 1,267 n_{18} : 1,453
RM mes : 36,42 ; théor : 36,56

ACTION DE NaOH :

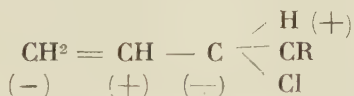
0,8712 gr. produit sont saponifiés par 10,05 cm³ soude N/1. Il se forme NaCl titré par 4,9 cm³ NO³Ag N/1. L'extraction à l'éther fournit alors de l'acide α chlorocrotonique trans.

D'où : Cl % approx. : 39,9 ; théor. : 41,2.

PM déduit : 173 ; théor. : 172.

A l'heure actuelle, nous ne sommes pas encore en mesure de préciser les positions respectives des deux atomes de chlore ; cependant nous avons toutes raisons de croire qu'ils sont fixés en α - β .

En effet, dans nos composés α chlorés le chlore est peu mobile, et les prototropies sont, au contraire, aisées. Les tendances des divers carbones à prendre des charges sous l'influence dominante du groupe terminal, et non pas de Cl, comme on s'y attendrait, sont donc nettement les suivantes :



et si la double liaison doit être saturée par HCl, elle le sera de préférence dans le sens imposé par les charges, c'est-à-dire celui qui donnera naissance à un α β dichlorure :



De tels dichlorobutyrate ont été obtenus, entre autres par Chattaway et Irving (37), lesquels n'en donnent aucune constante, si ce n'est le point d'ébullition (97/35) de l' α β dichlorobutyrate d'éthyle. L' α β dichlorobutyrate de méthyle bouillirait d'après Zeisel (38) à 83-86° sous 28 mm. et sa densité serait 1,261 à 18°, valeurs peu éloignées des nôtres. Chattaway a reconnu que ces dichlorures perdaient une molécule de HCl avec une très grande facilité pour donner des α chlorocrotonates, ce qui d'après les résultats de l'action de la soude sur nos produits, serait de nature à confirmer notre hypothèse relative à leur structure.

C) De l'acide γ alcool

L'acide trans γ oxy-crotonique, en solution pyridinique réagit violemment sur SOCl_2 . La masse entière fonce rapidement et devient visqueuse. L'addition de CCl_4 comme solvant ne modère pas l'attaque, mais celle d'éther la rend plus douce. La majorité de l'acide est néanmoins transformée en goudrons noirs.

Par extraction à l'éther du mélange final, on peut isoler des cristaux qui, repris de nombreuses fois par l'éther de pétrole bouillant, fondent à 81-82°.

Ils sont constitués par de l'acide γ chlorocrotonique, lequel fond, d'après Braun (6) à 83°.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0246 gr. acide saturent 4,1 cm³ Ba(OH)² N/10

PM déduit : 120 ; théor. : 120,5

Il est même à penser, d'après leur origine, qu'ils constituent la forme trans de cet acide.

V. — SAPONIFICATION PAR HCl DES ESTERS α CHLORÉS

La transformation :



n'est pas une réaction « normale » au sens où nous entendons ce mot puisqu'elle n'intéresse aucunement les substituants en α ; aussi est-ce la raison pour laquelle nous ne l'avons pas comprise dans le paragraphe II du présent chapitre.

Lorsqu'on mélange, dans des conditions bien définies de concentration, de l' α chlorovinylacétate de méthyle avec de l'acide chlorhydrique dilué (10 gr. ester + 100 cm³ eau + 10 cm³ HCl) et qu'on chauffe le tout au B.M. bouillant, la couche organique diminue progressivement et disparaît en entier au bout de 3 heures environ. On refroidit alors sous un courant d'eau, extrait à l'éther, et distille ce dernier après repos sur SO^2Na^2 . Il reste un liquide qu'on rectifie : c'est l'acide α chlorovinylacétique.

Il bout à 103-104° sous 19 mm., presque au même point que son homologue saturé (105°/19 mm.) (On ne connaît pas le point d'ébullition de l'acide de Braun, et nous n'en avons pas possédé suffisamment pour le distiller).

Il n'est pas cristallisé à —15°. Ses constantes, à 22° sont les suivantes :

$$d_{22} : 1,237 \qquad n_{22} : 1,459$$

ce qui donne une valeur convenable de la réfraction moléculaire :

$$\text{RM mes.} : 26,63 \qquad \text{théor.} : 26,61$$

Son odeur est agréable. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, et l'eau, à laquelle il communique une réaction nettement acide à l'héliantine.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,1554 gr. acide neutralisent 12,85 cm³ Ba(OH)² N/10

PM déduit : 121 ; théor. : 120,5

DOSAGE DE CHLORE :

0,2648 gr. acide précipitent 21,7 cm³ NO³Ag N/10

soit Cl % : 29,1 ; théor. pour C³H⁵O²Cl : 29,4

Il absorbe le brome en solution chloroformique, mais semble donner plusieurs dibromures, car la purification du produit obtenu est très pénible, et on ne peut isoler d'échantillon fondant nettement.

CHAPITRE III

Réactions anormales par anionotropie

I. — BROMURATIONS

A) Des esters α alcools

Le remplacement de OH par Br fut réalisé par le tribromure de phosphore, suivant la méthode classique.

La quantité calculée de PBr_3 étant versée dans un ballon, est additionnée d'éther sec. On y verse, par une ampoule à brome, l'ester dilué ou non. On peut également, sans grande modification du rendement, opérer sans addition d'éther.

La réaction est assez douce et s'accompagne d'une précipitation légère sur les parois, ainsi que d'une faible élévation de température. On abandonne six heures et détruit par le moins d'eau possible l'excès de tribromure. On décante, lave l'éther à l'eau, laisse reposer une nuit sur SO_4Na^2 et distille.

Les opérations de lavage sont très pénibles, car le produit de la bromuration est extrêmement lacrymogène.

L'éther, chassé, abandonne un résidu qu'on distille puis rectifie dans le vide. Les fractionnements se font mal : on obtient des portions de tête volumineuses, passant sur une quarantaine de degrés, et un palier de queue net, conduisant à un produit pur.

Queues : Ces queues sont constituées par l'ester γ bromo-crotonique :



Nous avons ainsi préparé les trois premiers termes de la série. L'ester éthylique avait déjà été obtenu par Braun (6), mais ses constantes n'avaient pas été décrites. Les deux autres esters sont nouveaux. Ils ne sont lacrymogènes ni l'un ni l'autre. Nous donnons ci-dessous leurs constantes :

γ bromo	Eb. sous 45 mm	d	n	RM th.	RM mes.
méthylène .	87°	1,490 ₁₀	1,498 ₁₀	34,13	35,24
éthylène . . .	97- 98°	1,402 ₁₀	1,490 ₁₆	38,75	39,80
propylène .	108-109°	1,337 ₁₈	1,487 ₁₈	43,37	44,52

Les exaltations sont fortes (environ 1,1) et supérieures encore à celles (environ 0,7) présentées par les γ acétines.

La comparaison des points d'ébullition avec ceux des produits homologues saturés définit nettement nos esters comme des bromures primaires. (Voir tableau général page 107).

Les dosages d'halogène sont convenables :

méthylène : 0,3244 gr. pptent 17,95 cm³ NO³Ag N/10
Br % : 44,3 ; théor. : 44,7

éthylène : 0,2868 gr. pptent 15 cm³ NO³Ag N/10
Br % : 41,8 ; théor. : 41,4

propylène : 0,2768 gr. pptent 13,35 cm³ NO³Ag N/10
Br % : 38,6 ; théor. : 38,6

Têtes : Il est beaucoup plus difficile d'obtenir un palier net avec les produits de tête. Cela tient à deux causes essentielles :

1° Ces têtes sont instables. Elles se transforment par la chaleur en γ bromocrotonates, ce qui se traduit par une diminution progressive de leur volume au cours des rectifications, et à l'isolement de nouvelles fractions de queues. Voici à titre d'exemple, des chiffres observés sur l'ester éthylique :

Produit brut : 330 grammes

1^{re} tour sous 13 mm. :

68-75°	211 gr.
75-101°	83 gr.
Palier 101°	26 gr.

5° tour sous 13 mm. :

62-69°	13 gr.	
environs de 69°	31 gr.	(portion A)
69-71°	37 gr.	(portion B)
71-101°	63 gr.	
palier 101°	123 gr.	
queues	41 gr.	

2° Si ces têtes contiennent un α bromure, il faut prévoir pour lui un point d'ébullition inférieur d'environ 30° à celui de son isomère synionique, c'est-à-dire voisin de celui de l'alcool dont on est parti. Comme, malgré l'excès de PBr_3 , il reste toujours de cet alcool non transformé, celui-ci est inséparable par distillation des portions d' α bromure qu'on pourrait isoler.

Cela se traduit, lors des dosages d'halogène sur des portions telles que A ou B ci-dessus, par des défauts constants de brome :

Portion A : 0,2330 gr. précipitent 9 cm³ NO_3Ag N/10
soit Br : % 30,9

Portion B : 0,2894 gr. précipitent 12,4 cm³ NO_3Ag N/10
soit Br % : 34,3

Br % théor. pour $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{COOC}^2\text{H}^5$: 41,4

Ce fait seul n'implique pas, il est vrai, l'existence d'un α bromure : les têtes pourraient être des mélanges difficilement séparables — voire azéotropiques — d'alcool et de γ bromocrotonate. Cette hypothèse ne résiste pas à l'examen des faits.

On connaît en effet les constantes de ces deux derniers produits. On peut mesurer celles des mélanges A ou B et calculer, à partir de celles-ci, les proportions probables des deux constituants, à supposer qu'ils en soient les seuls. On peut d'autre part

déterminer ces proportions à partir des résultats des dosages d'halogène cités plus haut. Cela fournit trois chiffres qui devraient se vérifier mutuellement. Or, ces trois valeurs sont absolument incohérentes, comme il ressort de l'examen du tableau II ci-dessous :

Tableau I. Constantes

	α alcool	γ bromure	A	B
densit. à 19°	1,041	1,405	1,262	1,290
indic. à 19°	1,434	1,490	1,455	1,460
Brome % . .	0	41,4	30,9	34,3

Tableau II. Proportions

Bromure γ % en poids d'après les $\longrightarrow$	densités	indices	dosages
dans la portion A.	67,6	41,7	74,6
dans la portion B.	74,5	50,6	82,7

Il est donc peu probable que A et B soient des mélanges d' α alcool et de γ bromure. Cette probabilité est encore restreinte à la suite de l'essai suivant : Un mélange C de vinylglycolate et de γ bromocrotonate d'éthyle fut réalisé à partir des deux corps purs, et de telle sorte que la densité finale corresponde sensiblement à celle de la portion A. A la distillation, ce mélange ne présente aucune anomalie : les deux corps se sont séparés dès le premier tour. Un second tour permit d'arriver à deux fractions pures et à une portion intermédiaire très réduite.

Il y a donc une différence complète de composition entre notre mélange artificiel C et les mélanges tels que A ou B. Cette différence serait d'ailleurs assez nettement accusée par celle de leurs propriétés lacrymogènes, très fortes dans A et B, presque nulles dans C.

On peut supposer alors que A comme B sont des mélanges d' α alcool et d'un α bromure :



et le calcul nous permettra, cette fois, de déterminer les constan-

tes probables de ce composé en utilisant les données du tableau 1. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous ; ils sont remarquablement concordants :

Tableau III

Constantes de l' α bromure calculées à 19°	d	n
sur A.....	1,362	1,464
sur B.....	1,360	1,466

On peut donc admettre l'existence de l' α bromovinylacétate d'éthyle, et lui attribuer comme constantes probables :

$$d_{20} : 1,361$$

$$n_{20} : 1,465$$

constantes qui donnent d'ailleurs pour la réfraction moléculaire une valeur excellente :

$$R_m \text{ théor. : } 38,75 \quad \text{mes. : } 39,20$$

Cette existence admise, il fallait tenter d'isoler le corps pur. La présence de l'alcool étant un obstacle considérable, nous avons essayé de nous en affranchir en le transformant en produit à point d'ébullition différent, par un procédé laissant l' α bromure intact. Nous avons fondé quelque espoir sur l'action de l'anhydride acétique qui devait, pensions-nous, seulement transformer l'alcool en acétine. Les résultats n'ont pas donné satisfaction. Soit que le bromure se fût isomérisé au cours de la réaction, soit qu'il n'ait pas résisté à la distillation finale, il nous fut impossible de retirer de l'opération autre chose que du γ bromure et des têtes, vraisemblablement constituées par de l'acétine α impure.

Nous avons alors utilisé un procédé plus doux. Sur le mélange alcool-bromure α nous avons fait réagir SOCl_2 et la pyridine, suivant la technique habituelle, transformant ainsi l'alcool en chlorure à plus bas point d'ébullition ; puis nous avons rectifié ce nouveau mélange. L'allure de la distillation fut identique à celle que l'on eût observée sur le mélange primitif : des têtes volumineuses furent isolées qui se transformèrent au cours des tours successifs ; mais par suite de la différence nette des points d'ébul-

lition des α chloro et des α bromo-vinylacétates d'éthyle, nous avons pu isoler :

Au 2^e tour un palier 71-73° sous 14 mm. :

d_{21} : 1,353 n_{21} : 1,465 (portion D)

Au 3^e tour une portion 69,5-73° sous 14 mm. :

d_{21} : 1,353 n_{21} : 1,470 (portion E)

Au 4^e tour, à 58,5-59° sous 14 mm. de l' α chlorure presque pur :

d_{16} : 1,104 n_{16} : 1,4415

Cet isolement d' α chlorure a théoriquement son importance : il prouve l'existence d'éthylène α alcool dans les mélanges traités, existence qui, jusque là, n'était qu'hypothétique.

L'obtention du palier 71-73° est également intéressante, car la fraction D peut être considérée comme de l' α bromovinylacétate d'éthyle presque pur. En réalité, elle est souillée d'un peu d' α chlorure, mis en évidence par un léger abaissement de la densité sur le chiffre théorique calculé au tableau III (p. 80). On ne peut songer à l'en séparer par un nouveau tour de rectification : la portion E est déjà moins pure et contient du bromure γ dont l'effet est sensible sur l'indice. Le calcul des proportions dans lesquelles chlorure et bromure sont mélangés au sein de la portion D, calcul basé sur des considérations d'indice et de densité, ne peut être envisagé ici pour une double raison : nous serions obligé d'utiliser les valeurs approximatives déterminées page 80 pour l' α bromure ; d'autre part ces valeurs sont très voisines des constantes de la portion D. L'erreur commise sur les différences serait de l'ordre de grandeur des différences elles-mêmes, d'où des erreurs relatives considérables sur les résultats obtenus.

Des dosages d'halogène sont mieux à même de nous renseigner sur la composition de D. Si cette fraction était constituée uniquement d' α bromure, le résultat des dosages de brome devrait être 41,4 %. La valeur expérimentalement trouvée fut 42,2 %. On en déduit que le palier 71-73° contient, à côté de 93,5 % de bromure α , 6,5 % de chlorure α vinylacétique, à la précision près du dosage d'halogène.

Nous n'avons pas répété l'isolement des α bromures à partir des têtes de bromuration de la méthylène et de la propylène-alcools. Nous nous contentons d'affirmer que ces têtes contiennent du fait que les phénomènes observés lors des rectifications des produits bromés de l'éthylène se répètent sur ses deux

homologues. L'isomérisation de l' α bromure est d'ailleurs encore plus rapide pour l'ester méthylique, et ne semble guère plus lente pour l'ester propylique. Les rectifications successives, sans conduire à des échantillons plus purs, eussent été, de ce fait, au moins aussi pénibles, tant par leur longueur qu'à cause des propriétés lacrymogènes des produits.

B) De l'acide α alcool

La bromuration est encore effectuée par PBr^3 au sein de l'éther. Elle ne s'accompagne d'aucun dégagement de chaleur. Le résultat est un liquide brun, huileux, qui charbonne notablement lors des distillations, en fournissant un distillat encore foncé.

Ce dernier cristallise lentement dans un bon mélange réfrigérant glace-sel, mais se reliquéfie avec rapidité dès qu'on l'en sort. Il faut, pour isoler les cristaux, les essorer dans le bain froid lui-même. Une fois séparés des huiles, ils peuvent, sans inconvénient, être ramenés à la température ordinaire. Leur quantité est très faible par rapport au poids d'acide traité : on en obtient 2 à 3 grammes pour 50 grammes de produit initial.

Les huiles sont en quantité beaucoup plus importantes, mais elles ne fournissent aucun palier défini par distillation et passent entre 40° et 140° sous 16 mm. Les portions distillant au-dessus de 137° cristallisent partiellement et fournissent par essorage à froid de nouvelles quantités de cristaux identiques aux précédents. Chaque nouvelle distillation fournit ainsi une petite quantité de ces cristaux, mais on est vite limité par la décomposition progressive des liquides.

Après des recristallisations répétées dans l'éther de pétrole, les cristaux se présentent sous l'aspect de paillettes allongées et brillantes. Elles ne sont aucunement hygroscopiques et fondent à 74.5 . Elles ne distillent pas, et sont en tous points identiques à celles issues de la saponification partielle des esters γ bromés par la méthode de Braun (p. 62). Ce sont donc des cristaux d'acide γ bromocrotonique, ce que les essais suivants confirment.

Solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau, elles communiquent à celle-ci une réaction franchement acide à l'héliantine.

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0995 gr. acide neutralisent 6,15 cm³ NaOH N/10

PM déduit : 162 ; théor. : 165

Elles donnent un composé d'addition avec le brome, fondant à 132° après recristallisation dans l'éther de pétrole, et se présentant comme un acide α β γ tribromobutyrique :

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0660 gr. acide neutralisent 4,15 cm³ NaOH N/20

PM déduit : 318 ; théor. : 325

DOSAGE DE BROME :

0,0974 gr. acide précipitent 8,9 cm³ NO³Ag N/10

soit Br % : 73,2 ; théor. : 73,9

L'identification des produits huileux qui accompagnent l'acide γ bromocrotonique est moins aisée. Ils peuvent contenir de l' α bromure synionique, instable, ce qui est d'accord avec le fait que leurs distillations successives amènent l'isolement continuuel de nouvelles portions de cristaux. L'acide vinylglycolique réagirait alors comme ses esters.

II. ACTION DE CaBr² SUR LES CHLORURES

A) Esters α chlorés

Les esters α chlorés sont attaqués par CaBr² avec échange des halogènes. Il se produit, en outre, une migration du brome, sous l'effet du chauffage prolongé.

Le CaBr² sec; pulvérisé aussi finement que possible, et pris en quantité double de la théorie, est recouvert d' α chlorure pur, dans un ballon muni d'un long tube formant réfrigérant. Le tout est porté au B.M. bouillant. La coloration jaune clair du début fait place peu à peu à une teinte brune qui s'accroît, cependant que la partie solide change d'aspect. En même temps, l'odeur du produit se modifie et le contenu du ballon devient violemment lacrymogène. Il perd par la suite cette propriété et ne possède plus que l'odeur du γ bromure. L'opération demande de 24 à 48 heures suivant les quantités.

Si on arrête alors la chauffe, qu'on refroidisse énergiquement la masse pâteuse, et qu'on lui ajoute de l'eau avec précaution, on voit se former deux couches. La couche inférieure, très dense, après décantation, séchage et distillation, se montre être du γ bromure presque pur. Le rendement est excellent (74 %) et le procédé bien préférable à l'action directe de PBr_3 sur les alcools.

Si on arrête la chauffe avant la cessation totale des propriétés lacrymogènes, les distillations sont beaucoup plus pénibles et présentent exactement l'allure de celles décrites dans le précédent paragraphe. Elles permettent d'isoler du chlorure intact, et des portions de tête, sans point d'ébullition net, constituées sans aucun doute par de l' α bromovinylacétate impur.

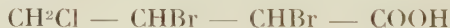
III. — ACTION DE HCl SUR LES α CHLOROESTERS

Nous avons déjà parlé de cette action au second chapitre (p. 74). Nous y revenons parce qu'elle nous a montré un léger cas d'anionotropie, le seul d'ailleurs où nous ayons pu constater la migration de l'halogène dans un de nos dérivés chlorés.

L'acide α chlorovinylacétique brut, fourni par la saponification acide de son ester méthylique, étant distillé dans le vide, il passe tout en queue une très faible quantité de produit cristallisant dans l'allonge.

Ces cristaux ont été essorés sur assiette poreuse et recristallisés dans l'éther de pétrole. Ils fondent à 82° et sont identiques à ceux issus de l'action de SOCl_2 sur l'acide γ oxy-crotonique *trans* (p. 74) ainsi, sans doute, qu'à ceux obtenus par Braun (6) par saponification d'éthylène γ chlorée.

Ils absorbent du brome ; le dibromure fond à $119\text{--}120^\circ$ après recristallisation dans le cyclohexane. Ce serait l'acide γ chloro- α β dibromobutyrique :



CHAPITRE IV

Réactions anormales par prototropie

Nous avons préféré, pour des raisons de commodité, adopter dans ce chapitre une classification différente de celle que nous avons suivie dans les deux précédents.

Au lieu d'étudier l'action des réactifs sur les esters, les acides, et les nitriles, en les groupant par réactif, comme nous l'avons fait jusqu'ici, nous réunirons dans un même paragraphe les modifications d'un même groupe de composés sous l'effet d'agents divers.

Nous aurons ainsi deux grandes divisions : la prototropie dans les alcools et celle dans les chlorures.

I. — ALCOOLS

Action des carbonates alcalins sur les esters α alcools

Nous en avons déjà exposé les résultats dans la première partie. La saponification des éthyline et méthylene α alcools par les solutions concentrées de CO_3K^2 est rapide (quelques minutes à

une demi-heure) et conduit à un mélange d'acide vinylglycolique et d'acide propionylformique.

Ce dernier peut être purifié par distillation. Il passe à 79-80° sous 24 mm., sous forme d'un liquide visqueux qui cristallise spontanément en gros prismes incolores, hygroscopiques, fondant vers 30°.

Il donne, outre une oxime et une phénylhydrazone connues (cf. p. 47) une paranitrophénylhydrazone cristallisée fondant à 232°.

Action de PBr^3 sur les nitriles α alcools

A) Nitrile vinylglycolique :

L'appareil utilisé a été décrit à propos de la bromuration des esters (p. 76).

SANS SOLVANT :

Si l'on fait tomber le nitrile pur sur du PBr^3 à température ambiante, l'échauffement est notable. On finit par obtenir une mélasse foncée, visqueuse, qui ne conduit par addition d'eau qu'à quelques centimètres cubes de produits bromés impurs.

Si on modère la réaction par refroidissement, les premières portions de nitrile semblent ne pas réagir, et flottent sur le bromure. Puis l'attaque se déclanche brusquement, s'emballe, et tout noircit.

EN SOLUTION ÉTHÉRÉE :

La solution est calmée si l'on dilue le PBr^3 d'éther anhydre. Il y a un léger échauffement, qui peut aller jusqu'à ébullition de l'éther si l'on opère sur de grosses quantités, mais qui est, la plupart du temps, à peine sensible. En même temps précipitent des solides blancs en petite quantité, qui se transforment, d'ailleurs, en gommages jaunes et se fixent sur les parois.

L'addition d'eau, après repos d'une nuit, provoque une réaction extrêmement violente et doit être menée avec ménagements.

Elle conduit à la précipitation de masses blanches, d'aspect cailleboté, qui se dissolvent dans un excès d'eau. Il se forme alors deux couches qu'on isole par décantation. La couche éthérée est lacrymogène et colorée en jaune. La couche aqueuse, également colorée et lacrymogène, est extraite à l'éther. Tous les éthers, réunis, sont lavés avec un peu d'eau et séchés.

Par distillation on arrive à un produit mobile qu'une rectification divise en deux fractions nettes : l'une volatile, soluble dans l'eau, peu dense, l'autre lourde, insoluble dans l'eau et à point d'ébullition notablement plus élevé.

Têtes : La portion volatile constitue, de beaucoup, la partie la plus importante. C'est de l'acide propionique.

Ses constantes :

Eb : 51°5 sous 17 mm. ; 139-140° sous 760 mm.

d_{10} : 0,997 ; $n_{D,10}$: 1,387

ainsi que de nombreuses déterminations (dosages d'acidité, de métaux sur les sels de Ba et d'Ag, mesure de la densité de vapeur) ne laissent aucun doute à ce sujet. Une ultime vérification fut faite par l'obtention d'un sel de glucinium cristallisé. Préparé suivant les indications de Lacombe (39), nous l'avons obtenu fondant à 136°. Lacombe indique 119°, mais il s'agit très certainement d'une erreur, car l'acide propionique pur Poulenc nous a donné, fondant à 136°, le même propionate que notre produit.

A vrai dire, ce produit, présentant les constantes ci-dessus et ayant donné les résultats cités aux divers dosages, ne peut être obtenu par de simples rectifications. Nous avons constaté que celles-ci étaient impuissantes à le séparer de faibles quantités d'impuretés bromées, et vraisemblablement nitriles, dont la présence influe notamment sur sa densité. Nous sommes arrivés à l'en débarrasser par un traitement à chaud avec de la soude en excès, laquelle décompose les produits halogénés (l'odeur de NH_3 est nettement perceptible et on peut vérifier la présence de Br dans les eaux). L'acidulation du milieu et son extraction à l'éther permettent alors d'isoler l'acide propionique. Le rendement dépasse 20 % en produit absolument pur.

Queues : Les produits lourds, non miscibles à l'eau, et à point d'ébullition plus élevé que l'acide propionique, qui se séparent de ce dernier dès la première rectification, sont constitués par des

bromo-nitriles, mais leur quantité est faible, et n'en permet pas une étude approfondie.

D'ailleurs ils goudronnent lors des distillations et ne présentent pas de paliers nets. Ce peuvent être des mélanges d' α et de γ bromo-nitriles. Un essai de séparation par le froid, suivant la méthode de Lespieau (40) n'a pas, non plus, donné de résultats. Leur étude se poursuit.

Nous avons, dans la première partie, développé (p. 18) la façon dont l'acide propionique prenait naissance. Nous donnerons donc ici simplement le détail de l'opération qui nous permit d'isoler le cyanure de propionyle, produit intermédiaire de la transformation du nitrile.

Ce dernier est ajouté au PBr^3 et abandonné une nuit, comme d'usage. Mais, au lieu de le traiter par l'eau, on décante alors simplement le liquide, encore fumant, dans un ballon sec, pour le séparer des gommages orangées, et on chasse l'éther au Vigreux. Il reste un liquide mobile, très dense, jaune-brun, qu'on distille sous 100 mm. en recueillant sous la glace.

On isole toutes les têtes passant vers 45° , lesquelles sont souillées de solides jaune-clair, distillant avec elles. Le reste, qui passe vers 70° sous 24 mm. est constitué en majorité par du PBr^3 . On en retrouve plus des $2/3$ du poids mis en œuvre.

Les têtes sont rectifiées dans un ballon de Claisen à long col, sous 200 mm. après décantation de la plus grande partie des solides jaunes. Elles distillent encore souillées de ces solides, mais en moindre quantité, sous forme d'un liquide jaune foncé. Il reste des goudrons volumineux.

De nouveau décantées, et soumises à une nouvelle rectification sous 200 mm., elles passent incolores, à peu près propres, accompagnées en tête de très peu de solides qu'elles redissolvent d'ailleurs en se colorant. On les purifie complètement par une dernière rectification, toujours au Claisen, mais sous la pression atmosphérique. On observe alors un palier très net à $109-110^\circ$, incolore, et possédant les constantes suivantes à 23° :

$$d : 0,958 ; \quad n : 1,398$$

c'est du cyanure de propionyle : $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—CN}$.

RM mes. : 20,63

RM théor. : 20,51

Paranitrophénylhydrazone : f. $205-206^\circ$ (en milieu acétique)

L'eau ne le dissout pas tout de suite, mais l'attaque en quelques minutes par agitation et avec échauffement, ainsi que l'a signalé déjà Claisen (12). La solution présente alors avec intensité les réactions de l'ion CN (sel d'argent, bleu de Prusse) et son extraction à l'éther fournit de l'acide propionique.

Les solides jaunes qui accompagnent le cyanure de propionyle dans les distillations sont des produits phosphoreux. Leur solution dans l'eau précipite à la mixture magnésienne.

EN SOLUTION DANS CCl_4 :

Le CCl_4 est un solvant de PBr_3 mais non du nitrile vinylglycolique. Il en résulte une allure de réaction différente de celle en milieu étheré. Lors de la distillation finale, les portions de têtes et de queues sont moins bien tranchées que dans l'opération où l'on emploie l'éther comme solvant.

Têtes : On obtient bien un palier à $47-48^\circ$ sous 15 mm., mais qui, d'après ses constantes :

$$d_{10} : 1,212 \quad n_{10} : 1,426$$

est loin d'être de l'acide propionique pur. C'est un mélange de cet acide avec un ou plusieurs bromonitriles, comme l'indiquent des dosages d'azote et de brome. Il est d'ailleurs partiellement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide, ce qui permet de le scinder en ses constituants, par action d'une solution diluée de CO^3NaH .

On arrive ainsi, d'une part à de l'acide propionique pur (5 grammes pour 120 grammes de nitrile, soit 5 %), d'autre part à une portion insoluble dans l'eau. Soumise à la rectification, cette dernière s'est séparée en deux fractions pouvant être des bromonitriles impurs.

A) Eb : $56-60^\circ$ sous 15 mm. :

$$d_{10} : 1,567 \quad n_{10} : 1,497$$
$$\text{RM mes. : } 27,26 \text{ ; théor. : } 27,80$$

B) Eb : $80-88^\circ$ sous 15 mm. :

$$d_{10} : 1,548 \quad n_{10} : 1,510$$
$$\text{RM mes. : } 28,22 \text{ ; théor. : } 27,80$$

Queues : Elles donnent des paliers peu nets. On a un ralentissement dans la courbe de distillation à 90-93° sous 15 mm.

d_{15}^4 : 1,564 n_D^{20} : 1,510

RM mes. : 27,92

qui semblerait correspondre au palier B issu des têtes.

Il est permis de penser que ces paliers A et B sont les α et γ bromonitriles très impurs, d'après leurs points d'ébullition suivant Lespieau (40) :

Eb. α : 60° sous 12 mm.

Eb. γ : 84° sous 12 mm.

B) Nitrile α oxy-penténique :

Effectuée dans les conditions mêmes où, pour l'homologue inférieur, on constate la formation d'acide propionique, l'action de PBr_3 en solution étherée sur 20 gr. de nitrile α oxy-penténique a conduit à un liquide incolore, lacrymogène, passant lors de la distillation à deux paliers nettement différents :

Têtes : entre 50 et 87° sous 18 mm.

Peu solubles dans l'eau, elles lui communiquent une réaction acide. On ajoute CO_2NaH jusqu'à neutralité, extrait (A), puis acidule et extrait (B).

Les éthers B ont une odeur butyrique nette. Séchés et distillés avec précaution, ils abandonnent à peine un centimètre cube de liquide acide, qu'on dissout dans l'eau, filtre, neutralise par $NaOH$, et additionne de NO_3Ag . Le précipité apparu est du butyrate d'argent, ainsi que l'analyse le confirme :

DOSAGE D'ARGENT :

0,1734 gr. sel donnent 0,0958 gr. Ag soit Ag % : 55,2 ; th. : 55,4

Les éthers A, séchés et distillés, laissent quelques centimètres cubes de liquide à odeur de nitriles bromés. Ils distillent en majorité à 86-90° sous 23 mm.

d_{21}^4 : 1,398 n_D^{21} : 1,497

et sont constitués par un nitrile bromé impur, sans doute en position α :

RM mes. : 33,49 ; théor. : 32,42

DOSAGE DE BROME :

0,3000 gr. produit précipitent 19,5 cm³ NO³Ag N/10

Br % : mes. : 52,0 ; théor. : 50,0

Queues : Entre 94 et 99° sous 18 mm.

Redistillées, elles présentent un palier à 100-104° sous 25 mm. :

d_{21} : 1,408 n_{21} : 1,507

et sont vraisemblablement constituées par un autre nitrile bromé :

RM mes. : 33,77

sans doute en position γ .

La faible quantité des produits ci-dessus n'en a pas permis une étude plus complète.

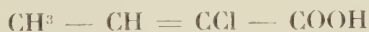
II. — CHLORURES

A) Esters α chlorovinylacétiques

1. Action de la soude :

Les α chlorovinylacétates de méthyle, éthyle et propyle, se dissolvent dans les solutions aqueuses de soude avec un échauffement sensible. Il y a très peu de Cl saponifié (1/20), en revanche la fonction ester est détruite.

En acidulant franchement à SO³H² le liquide jaune homogène obtenu, on voit, par refroidissement, précipiter de longues aiguilles enchevêtrées, extrêmement solubles dans l'éther. Elles sont constituées par de l'acide trans α chlorocrotonique :



On peut les purifier par cristallisation dans l'éther de pétrole qui donne des plaques nacrées, très blanches, fondant à 98,5-99°, distillant à 212° sous la pression atmosphérique, et à 111-112° sous 14 mm.

Ces constantes sont celles déjà observées par de nombreux auteurs et en dernier lieu par Chattaway (37). Des dosages d'aci-

dité et d'halogène donnent des chiffres convenables. Enfin un essai de mélange avec l'acide de Chattaway, dont l'auteur nous avait obligeamment adressé un échantillon, a permis de conclure à l'identité des deux produits.

Nous avons eu l'occasion de constater que l'acide α chlorocrotonique ne réagissait ni sur CH_3COONa , ni sur CH_3COOAg , ni sur AgOH , ni sur CaBr_2 , ni sur $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, dans les conditions où réagissent sur eux les esters vinylacétiques α chlorés. Il absorbe également très mal l'hydrogène en présence de noir de platine.

Traité longuement par les alcalis, à ébullition, il donne des produits liquides huileux, au nombre desquels on peut isoler de l'acide propionylformique, mis en évidence par son point d'ébullition et par la formation de son oxime cristallisée.

2. Action de l'ammoniaque :

L'ammoniaque commerciale, tout comme les solutions sodiques, dissout rapidement les esters, mais, au fur et à mesure de la disparition de la couche liquide, apparaissent des cristaux fins, dont la quantité s'accroît continuellement. Ils sont constitués par de l'amide α chlorocrotonique, qu'un simple essorage, suivi d'un lavage à l'eau distillée, permet d'obtenir parfaitement pure. On peut, néanmoins, si l'on désire une pureté totale, la recristalliser dans le cyclohexane. Elle fond à $111^{\circ}.5$ - $112^{\circ}.5$ et est identique à celle isolée par Chattaway (37) ainsi qu'il résulte d'un essai de mélange.

Elle donne d'ailleurs une bonne valeur au dosage d'azote :

0,3530 gr. amide donnent $37,0 \text{ cm}^3 \text{ N}$ à $20^{\circ}.5$ sous 761 mm.

soit N % : 11,95 ; théor. pour $\text{C}_4\text{H}_6\text{OClN}$: 11,72

3. Action de l'acétate de soude acétique :

Dans un ballon muni d'un long tube réfrigérant, on place l'ester α chloré dilué d'acide acétique cristallisable et on lui ajoute un peu plus de la quantité théorique d'acétate de soude sec. On porte le tout au bain-marie bouillant. L'acétate se dissout et le mélange devient limpide et brun. Au bout de quelques heures, un léger trouble apparaît qui tombe au fond du ballon, sous forme d'une poussière ténue. Cette précipitation ne s'accroît pas

sensiblement avec le temps, et reste toujours très faible. Après 30 à 40 heures de chauffe, l'odeur de menthe du produit initial n'est plus perceptible.

On sort alors l'appareil du B.M. et on ajoute de l'eau à la solution acétique, ce qui a pour effet de provoquer l'apparition d'une couche liquide foncée à la surface d'une phase aqueuse plus claire. On décante, extrait les eaux, lave les éthers afin d'éliminer l'acide acétique, sèche et distille.

Le produit obtenu, si l'on est parti d' α chlorovinylacétate de méthyle, présente un palier remarquablement net à 59-59°5 sous 16 mm. et 158-159° sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire notablement plus haut que l'ester initial. C'est cependant un chlorure de même poids moléculaire, puisqu'il conduit par action de la soude, au même acide α chlorocrotonique, par action de l'ammoniaque à la même amide α chlorée. Il est toutefois sans action sur AgOH alors que l' α chlorovinylacétate de méthyle est attaqué par ce réactif (p. 96 et suivantes).

Ses constantes sont nettement supérieures à celles du produit mis en œuvre :

$$d_w : 1,165 \quad n_D : 1,457$$

et donnent de la réfraction moléculaire une valeur légèrement plus exaltée :

$$RM \text{ mes. : } 31,50 ; \text{ théor. : } 31,23$$

Elles sont extrêmement voisines de celles de l' α chlorocrotonate de méthyle :

	Eb.	d	n
Chattaway (37)	161°	1,158	1,456
Kahlbaum (41)	161°	1,159	1,456

mais à cause des légères différences dans les points d'ébullition et les densités, nous avons jugé utile, avant toute conclusion, de procéder à un essai supplémentaire.

Nous avons donc, à partir de l'acide α chlorocrotonique, et par la méthode de Kahlbaum, préparé l' α chlorocrotonate de méthyle. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 65 %.

Rectifié dans le même appareil qui nous a servi à distiller notre propre chlorure, il fournit un palier à 158-159° et ses constantes, déterminées à 19°, furent trouvées égales à :

$$d_{19} : 1,166 \quad n_{19} : 1,4555$$

L'identité de notre produit avec l' α chlorocrotonate de méthyle est donc établie sans ambiguïté.

Nous avons vérifié que l'isomérisation allyl-crotonique se produisait également avec l'ester éthylique. Dans les mêmes conditions, on obtient un produit que ses constantes définissent comme l' α chlorocrotonate d'éthyle :

	Eb.		d	n
Ramnaud	67-68°/15	175-177°	1,109 ₁₆	1,453 ₁₆
Chattaway (37)		176°		
Auwers . . . (42)	61°/10		1,102 ₂₁	1,453 ₂₁

NOTA. — Il est à remarquer que les α chlorocrotonates d'éthyle et de méthyle que nous avons obtenus laissent déposer, par repos prolongé à l'air, des cristaux bien constitués dont la quantité ne semble pas s'accroître indéfiniment avec le temps.

Solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther chaud, ils sont insolubles dans le benzène. Ils possèdent de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°. Ils disparaissent sans fondre vers 140° au bloc Maquenne. Au tube, ils fondent dans leur eau de cristallisation.

Leur solution aqueuse est acide, et précipite abondamment par l'azotate d'argent un sel qui explose lorsqu'on le chauffe. Elle donne également un sel de Baryum insoluble sur lequel fut effectué un dosage. Il semble que ces cristaux acides, dont la nature est encore inconnue, possèdent un poids moléculaire de l'ordre de 50 (pour un seul COOH). La faible quantité dont nous disposons en limite l'étude.

4. Action de la diéthylamine :

Dans une fiole bouchée à l'émeri, on mélange lentement une molécule d' α chlorovinylacétate d'éthyle, en solution dans l'éther sec, avec deux molécules de diéthylamine anhydre. L'ordre dans

lequel se fait le mélange semble n'avoir aucune importance. Il y a toujours un faible échauffement, suivi d'une précipitation peu abondante de cristaux. Ceux-ci ont toute l'apparence de chlorure d'amine. Après un repos de quelques jours, on ajoute de l'éther sec, filtre, et distille.

Les cristaux filtrés sont bien du chlorhydrate de diéthylamine. Leur poids, déterminé par un dosage d'halogène correspond à environ 10 % de la quantité théorique.

Le distillat se divise en deux paliers, dont le premier se précise lors de la rectification.

Premier palier : 67,5-68° sous 16 mm. au 2° tour.

d_{10} : 1,098 n_{10} : 1,450

Ce qui correspond aux constantes de l' α chlorocrotonate d'éthyle. Il possède d'ailleurs l'odeur de ce produit.

Deuxième palier : peu net. Quelques cm³ seulement.

Eb : 129-139° au 1^{er} tour sous 22 mm.

d_{10} : 0,923 n_{10} : 1,441

Ce qui correspondrait à des constantes d'amine. Il possède l'odeur désagréable de ces produits. Son point d'ébullition est légèrement supérieur à celui de la γ amine, mais sa pureté est insuffisante pour permettre une conclusion quelconque.

B) Nitrile α chlorovinylacétique

1. Action de la soude :

Le nitrile α chlorovinylacétique se comporte comme les esters vis-à-vis des solutions de soude ; il disparaît peu à peu avec échauffement. Sa dissolution ne peut cependant être terminée que grâce à un léger chauffage au bain-marie : on perçoit alors très nettement l'odeur d'ammoniaque.

Extrait tel quel à l'éther, le mélange fournit très peu de cristaux d'amide α chlorocrotonique qui, après recristallisation dans le cyclohexane, fondent au point attendu.

Acidulé et extrait de nouveau, le liquide privé d'amide fournit alors des cristaux d'acide α chlorocrotonique, vérifié par son point de fusion et un essai de mélange.

Ce dernier provient, sans aucun doute, de l'hydrolyse de l'amide, laquelle joue le rôle de produit intermédiaire dans la transformation du nitrile en acide. Chauffée en effet pendant une heure avec de la soude, l'amide laisse dégager NH_3 , et se transforme en acide α chloré.

2. Action des acides :

L'action des acides est beaucoup moins simple que celle des bases.

L'action de HCl à froid, en solution étendue, est très faible, sinon nulle. En solution concentrée le produit obtenu est surtout — en plus d'huiles complexes, vraisemblablement mélanges de produits halogénés et de produits non halogénés — l'amide dichlorée saturée f. 121° que nous avons déjà signalée page 72.

La solution étherée de nitrile α chloré, additionnée de la quantité théorique d'eau et saturée de HCl gazeux, à froid, chauffée ensuite 10 heures à ébullition sous courant de HCl , et abandonnée enfin 24 heures, n'a conduit finalement qu'à cette amide dichlorée, souillée peut-être d'un peu d'acide α chlorocrotonique difficilement isolable.

L'action prolongée à ébullition, d'une solution aqueuse de HCl conduit à de l'acide α chlorocrotonique, mais en quantité très faible, accompagné de produits huileux, sans point d'ébullition net.

C) Action de AgOH sur les esters α chlorovinylacétiques

Dans une bouteille conique à fermeture hermétique, on introduit une suspension aqueuse d'hydrate d'argent fraîchement précipité et soigneusement lavé. On ajoute ensuite l'ester chloré en quantité telle qu'il y ait un peu plus d'une molécule d' AgOH par molécule d'ester, et on porte le tout sur la machine à agiter.

Au bout de quelques minutes, on voit apparaître, sur les parois de la bouteille, des taches miroitantes qui s'agrandissent rapidement jusqu'à en tapisser tout l'intérieur. Après quelques heures, l'odeur du produit initial a complètement disparu.

On constate alors que la bouteille ne contient plus qu'une seule phase aqueuse absolument limpide. Tout l'argent s'est aggloméré en une couche de consistance onctueuse contre les parois du fla-

con auxquelles elle adhère fortement. Le meilleur moyen pour l'en détacher consiste à en râcler le maximum avec une baguette de verre, et à désagréger ensuite les grumeaux à l'aide d'éther, dans la bouteille même, sur la machine à secouer. Cette dernière opération peut être facilitée par l'addition de gros grains de ponce.

Le liquide épais, très noir, ainsi obtenu, est versé sur une essoreuse afin d'en séparer un liquide éthéré, à peine coloré. L'essorage est très pénible, à cause de la finesse extrême du solide qui, au début, passe à travers le filtre, et, à la fin, le colmate. Il en résulte que l'éther, longtemps maintenu dans le vide de la trompe, s'évapore au fur et à mesure de la filtration. Il abandonne alors dans l'essoreuse des croûtes cristallisées.

On lave à l'éther le solide noir resté sur l'essoreuse, tant que l'éther continue à en extraire des cristaux. On filtre enfin ces derniers sur un petit büchner, afin de les séparer de l'eau qui les accompagne, ainsi que des huiles dont ils sont imprégnés. L'expérience a montré que ces huiles et les cristaux sont les seuls produits de l'opération, et qu'il n'y a aucun intérêt à extraire les parties aqueuses qui ne contiennent qu'une quantité infime de matière organique.

Le solide noir, à l'analyse, se révèle comme formé, en majeure partie, d'argent métallique, d'un peu d'hydrate non transformé et d'une petite quantité de AgCl. Voici par exemple le bilan d'une de ces analyses :

AgOH formé à partir de 40 gr. NO^3Ag soit de 30 gr. Ag

Solide noir filtré : 27 grammes

ANALYSE :

Argent métallique :	19 gr. soit	19 gr. Ag.
AgCl	3 gr. -	2 gr. Ag.
AgOH	5 gr. -	4 gr. Ag.
	-----	-----
au total	27 gr. soit	25 gr. Ag.

Il y a donc, au cours de l'attaque, réduction d'une partie importante de l'hydrate et, par suite, formation d'un produit d'oxydation. Par contre, la saponification du chlore est presque nulle. Le produit d'oxydation doit donc être chloré.

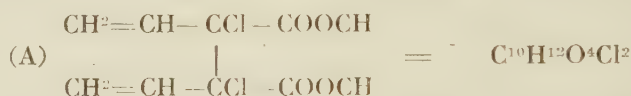
Ces résultats a priori sont confirmés par l'étude des cristaux.

Ceux-ci, complètement insolubles dans l'eau, sont très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme et notamment dans l'alcool chaud. C'est dans ce dernier solvant que nous avons pu les recristalliser et les obtenir purs. Ceux issus de l' α chlorovinylacétate de méthyle fondent à 72-73° et bouillent sans décomposition sous 19 mm. à 195-196°. Ceux obtenus à partir de l'ester éthylique fondent à 49-49°,5 et leur point d'ébullition est de 204° sous 19 mm.

Ils se présentent sous forme de paillettes très brillantes.

Nous nous sommes contentés d'étudier seulement le dérivé méthyllique, n'effectuant sur l'autre que les réactions de nature à prouver l'homologie des deux produits.

Les cristaux f. 73° peuvent être considérés, sous les réserves que nous formulerons tout-à-l'heure comme possédant la formule :



Les combustions, les dosages d'halogène et les cryoscopies donnent en effet des résultats compatibles avec cette formule :

COMBUSTIONS :

I. 0,3006 gr. corps $\longrightarrow$ 0,1252 gr. H_2O ; 0,5014 gr. CO^2

II. 0,3012 gr. corps $\longrightarrow$ 0,1268 gr. H_2O ; 0,5012 gr. CO^2

Soit : I. H % : 4,65 ; C % : 45,5

II. H % : 4,68 ; C % : 45,4

Théor. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Cl}^2$: H % : 4,50 ; C % : 45,0

DOSAGES D'HALOGENE :

I. 0,2464 gr. corps pptent 0,2626 gr. AgCl soit Cl % : 26,40

II. 0,2678 gr. corps pptent 20 cm^3 $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ soit Cl % : 26,54

Théor. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Cl}^2$: Cl % : 26,22

CRYSCOPIES :

I. Acétique. Poids moléculaire extrapolé à l'origine : 255

II. Benzénique. — — — — ; 264

Théor. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Cl}^2$: 267

L'existence de deux doubles liaisons est confirmée par l'obtention d'un tétrabromure solide qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, fond à $129^{\circ},5-130^{\circ},5$.

DOSAGE D'HALOGENE :

0,2480 gr. bromure pptent $25,35 \text{ cm}^3 \text{ NO}^3\text{Ag N}/10$

soit halogène en Br % : 81,7 théor. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Cl}^2\text{Br}^4$: 81,8

Enfin la fonction ester méthylique est mise en évidence par saponification. Les cristaux f. 73° se dissolvent très lentement dans les solutions alcalines chaudes, et donnent des liqueurs foncées. Nous avons muni le ballon à saponification d'un long tube recourbé, formant rectificateur et, après dissolution du produit organique, nous avons distillé un ou deux centimètres cubes du liquide homogène basique. Cette faible fraction possédait nettement l'odeur de l'alcool méthylique. La présence de cet alcool a d'ailleurs été prouvée par l'obtention d'un paranitrobenzoate cristallisé, fondant à 92° et qui, mélangé à du paranitrobenzoate de méthyle préparé par ailleurs, s'est montré identique à lui.

Tous ces résultats confirment, dans la molécule des cristaux f. 73° , la présence des fonctions qu'implique l'acceptation de la formule A. mais ne donne aucune affirmation quant à la position qu'y occupent les atomes de chlore, et les doubles liaisons.

Nous avons cherché à avoir des précisions sur la structure de nos cristaux par l'étude de leur saponification et des produits auxquels cette saponification conduit.

Les cristaux f. 73° sont difficilement attaquables par la soude bouillante. Si on arrête l'action de l'alcali sitôt leur dissolution complète, et qu'on procède au titrage de l'alcali absorbé et du chlore saponifié, on constate que la fonction ester méthylique a complètement disparu, mais qu'une partie seulement de l'halogène a réagi.

On peut extraire des eaux de saponification un produit solide, micro-cristallisé, coloré en beige, possédant des fonctions acides et des liaisons non saturées. Ce produit solide fond vers 240° avec décomposition, et se sublime dès 210° . Il n'est pas certain qu'il constitue une espèce chimique définie ; les dosages d'acidité donnent des résultats peu précis, l'action de Br conduit à un produit d'addition non cristallisé. Ce peut être aussi bien un

diacide monochloré impur qu'un mélange, en proportions à peu près équimoléculaire, d'un diacide-dialcool et d'un diacide dichloré.

Si on poursuit avec insistance l'action de NaOH, soit sur les cristaux f. 73° soit sur l'acide beige ci-dessus, le chlore se saponifie plus complètement. On peut alors isoler de la solution sodique une poudre, encore micro-cristalline et beige, aussi difficile à décolorer que la première, mais ne fondant plus même à 320° et se sublimant lentement dès 280° .

On retrouve ce même acide infusible par saponification des cristaux f. 49° issus du chlorovinylacétate d'éthyle (p. 98). Ceux-ci se dissolvent dans les solutions alcalines, avec un dégagement d'alcool éthylique, mis en évidence par son paranitrobenzoate cristallisé; ce sont donc des homologues des cristaux f. 73° .

La résistance des cristaux f. 49° à la saponification est plus grande encore que celle des cristaux f. 73° : Il faut des temps de chauffe plus prolongés pour amener l'homogénéité de la liqueur ; lorsque celle-ci est atteinte, le chlore est saponifié presque entièrement. Le solide beige, micro-cristallin, qui précipite alors par addition d'acide à la liqueur foncée, est un acide infusible et sublimable qui a toutes les apparences de celui obtenu par action de NaOH sur l'acide fondant à 240° .

Il possède un poids moléculaire voisin de celui d'un dioxydide ($\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COH}-\text{COOH}$)².

DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,0456 gr. acide neutralisent $4,45 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}^2 \text{ N/10}$

PM déduit : 104,5 ; théor : 101 pour 1 COOH

La difficulté avec laquelle on peut le purifier (il est absolument impossible de l'obtenir blanc et exempt d'halogène au fil de cuivre) explique le peu de précision du résultat.

Il absorbe le brome, avec formation d'un produit cristallisé fondant vers 270° avec décomposition et fournissant un dosage d'acidité compatible avec la formule : $(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3\text{Br}^2)$ ².

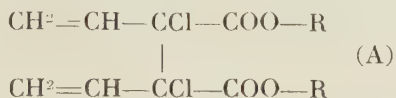
DOSAGE D'ACIDITÉ :

0,1160 gr. bromure saturent $4,275 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}^2 \text{ N/10}$

PM déduit : 261 ; théorique : 261

L'obtention d'un tel bromure, qui prouve la conservation, dans la molécule de l'acide, des deux doubles liaisons existant dans la molécule de son ester, est capitale. Elle permet, en effet, de préciser les formules développées de ces deux produits.

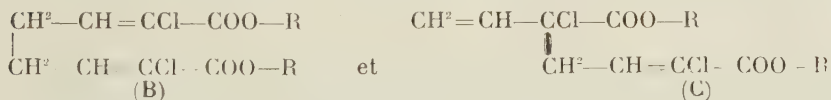
Nous avons envisagé page 98, pour les cristaux f. 73° et f. 49° la structure :



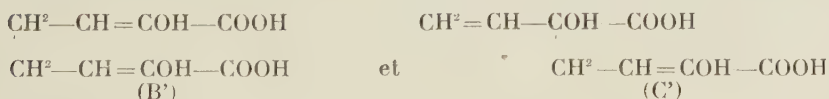
C'est la plus simple, et elle s'impose la première à l'esprit, étant donné que ces cristaux dérivent d'esters tels que :



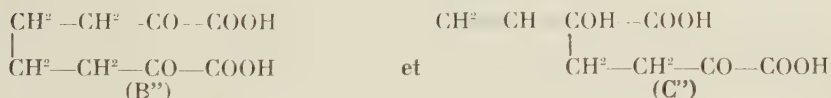
où l'H souligné est particulièrement mobile. Mais les lois de la synionie parfaite rendent tout aussi plausibles l'une ou l'autre des deux formules : (*)



Ces deux formules ne peuvent pas être retenues. En effet, la saponification d'esters tels que B et C conduit respectivement à des acides-alcools B' et C' :



formes toutes deux instables d'acides cétoniques :



(*) On pourrait même envisager les sept autres combinaisons possibles de soudure par élimination d'un hydrogène en α ou γ entre les esters (I) et leurs isomères synioniques :



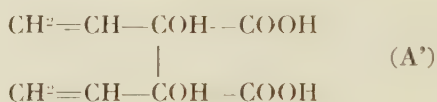
ou encore à partir de la seule forme (II).

Ces formes sont très peu probables, parce que les isomères (II) ont peu de chances de se former en milieu basique, et surtout en présence d'hydrate d'argent. De plus ils n'ont aucune tendance à la prototropie, donc à l'oxydation.

B'' ne possède plus aucune double liaison ; C'' n'en possède qu'une seule. L'un comme l'autre de ces deux acides est incapable de conduire à un tétrabromure par saturation.

Une formule du type B'' ou C'' ne peut donc représenter notre acide infusible, et par suite, ni B ni C ne conviennent aux cristaux issus de l'action de AgOH sur les α chlorovinylacétates.

Au contraire la formule A rend bien compte de la formation d'un acide A' :



deux fois non saturé. Nous adopterons donc, pour l'instant, cette formule qui a toutes chances d'être exacte. Cette exactitude demande cependant à être contrôlée par de nouvelles déterminations. L'oxydation pourra conduire à des conclusions intéressantes.

NOTA : Il est en tous cas un fait certain : c'est que AgOH ne transforme pas les esters α chlorovinylacétiques en leurs isomères α chlorocrotoniques, comme le font les autres réactifs basiques. Dans aucun de nos essais, nous n'avons pu mettre en évidence la moindre trace d'esters α chlorocrotoniques. S'il en était formé, on aurait cependant dû les retrouver en fin de réaction, puisqu'ils sont insensibles à l'action de AgOH (page 93).

TABLE DES PRODUITS

Nous rassemblons ci-dessous tous les composés nouveaux que nous avons eu l'occasion d'obtenir et d'étudier au cours de notre travail. Le tableau I contient tous ceux dont la formule, représentée dans la seconde colonne, peut-être considérée comme absolument certaine. Nous renvoyons aux pages de notre exposé pour les constantes et la description de ces produits.

Le second tableau contient les produits pour lesquels une formule a été envisagée comme très probable, mais ne peut-être encore définitivement admise.

Le troisième tableau est réservé aux composés déjà obtenus par d'autres auteurs, mais qui n'avaient fait l'objet d'aucune détermination de constantes, ou pour lesquels les constantes mesurées par nous sont différentes de celles indiquées dans la littérature chimique.

TABLEAU I

NOMS	FORMULES	PAGES
Vinylglycolate de méthyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{COO} - \text{CH}^3$	45
— de propyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{COO} - \text{C}^3\text{H}_7$	45
Acide α acétoxyvinylacétique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$	53
α acétoxyvinylacétates de méthyle d'éthyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{COO} - \text{Alc} \end{matrix}$	54
Acide α chlorovinylacétique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{COOH}$	75
α chlorovinylacétates de méthyle d'éthyle de propyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{COO} - \text{Alc}$	69
Nitrile α chlorovinylacétique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CN}$	71
α bromovinylacétate d'éthyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHBr} - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}_5$	80
Lactide de l'ac. vinylglycolique Son tétrabromure.	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CO} - \text{O} \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix} \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$	50
Paranitrophénylhydrazones :		
de l'acide propionylformique	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{R}) - \text{COOH}$	86
de l'amide —	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{R}) - \text{CONH}^2$	47
du nitrile —	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{R}) - \text{CN}$	89
Acide γ oxy-crotonique trans	$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	58
γ oxycrotonate de méthyle — d'éthyle leurs paranitrobenzoates	$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} - \text{Alc}$	66
Acide γ acétoxy-crotonique	$\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \end{matrix}$	55
γ acétoxy-crotonates de méthyle d'éthyle	$\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} - \text{Alc} \end{matrix}$	56
Oxyde de l'acide γ oxycrotonique trans son tétrabromure	$\text{O} \begin{matrix} \text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \end{matrix}$	63
γ diéthylamino crotonate d'éthyle	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}_5 \end{matrix}$	68
γ bromocrotonate de méthyle — de propyle	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} - \text{Alc}$	77
Acide $\alpha \beta \gamma$ tribromobutyrique	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{COOH}$	83
Acide $\alpha \beta$ dibromo γ chlorobuty- rique	$\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{COOH}$	84
Acide γ oxy $\alpha \beta$ dibromo-butyrique	$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{COOH}$	58

TABLEAU II

NOMS	FORMULES	PAGES
Nitrile α β dichlorobutyrique	$\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CN}$	72
α β dichlorobutyrate de méthyle	$\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{COO} - \text{CH}^3$	72
Amide α β dichlorobutyrique	$\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{NH}^2$	72
α β divinyl α β dichlorosuccinate de méthyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CCl} - \text{COO} - \text{R}$	98
son homologue éthylique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CCl} - \text{COO} - \text{R}$	
Acide α β di (α β dibromoéthyl) tartrique	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{COH} - \text{COOH}$	100
	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{COH} - \text{COOH}$	
α β di (α β dibromoéthyl) chlorosuccinate de méthyle	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CCl} - \text{COO} - \text{CH}^3$	99
	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CCl} - \text{COO} - \text{CH}^3$	

TABLEAU III

NOMS	FORMULES	PAGES
Nitrile vinylglycolique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CN}$	42
Acide vinylglycolique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$	49
Vinylglycolate d'éthyle	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5$	45
Acide propionylformique	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{COOH}$	47 et 86
Nitrile α acétoxy-vinyl-acétique	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{CN} \end{matrix}$	52
γ Bromo crotonate d'éthyle	$\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5$	77
Cyanure de propionyle	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CN}$	88
Nitrile α oxy-penténique	$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CN}$	43
Phénylhydrazone de l'amide propionylformique	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{R}) - \text{CO} - \text{NH}^2$	47
Propionate de Glucinium	$(\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{COO})^2 \text{Gl}$	87

APPENDICE

Nous croyons utile de présenter à la fin de notre exposé les deux tableaux suivants. Ils permettent la comparaison entre les points d'ébullition d'un certain nombre de nos produits et ceux de leurs isomères par anionotropie (tableau 1), ou par prototropie (tableau 2), ainsi qu'avec ceux de leurs analogues saturés.

Nous y avons fait figurer, en outre, les valeurs des réfractions moléculaires pour les isomères synioniques. De ces cinq tableaux, malheureusement encore fort incomplets, se déduisent néanmoins des conclusions auxquelles nous avons fait appel plusieurs fois pour prévoir les constantes ou confirmer la structure d'un composé nouveau.

Ces conclusions peuvent s'énoncer :

1°) Le passage d'un produit saturé à l'analogue éthylénique le plus voisin n'a, sur le point d'ébullition qu'une faible influence, de sens variable, n'excédant qu'exceptionnellement 10°, et le plus souvent inférieure à 5°.

2°) Le passage par anionotropie d'un produit éthylénique α substitué à son isomère γ substitué s'accompagne d'une élévation constante du point d'ébullition. Cette élévation est de l'ordre de 30° (avec une seule exception).

3°) Le passage par prototropie d'un produit éthylénique α substitué à son isomère synionique également α substitué, s'accompagne aussi d'une élévation sensible du point d'ébullition. Cette élévation est de l'ordre de 10°.

On peut, de même, remarquer relativement aux valeurs des réfractions moléculaires :

1°) Que les produits éthyléniques α substitués du type vinylacétique présentent des écarts très faibles avec les valeurs théoriques.

2°) Que les produits γ substitués synioniques des précédents, présentent une exaltation notablement supérieure, la différence étant de l'ordre de 0,6.

3°) Que les produits α substitués du type crotonique résultant d'une prototropie, présentent eux aussi une exaltation plus forte ; cette différence de l'ordre de 0,15 ne peut être considérée comme une constante certaine, étant donnée sa faible valeur.

(Etant entendu, pour l'ensemble des six remarques ci-dessus, que lorsque nous parlons d'isomères α ou γ substitués du type crotonique, c'est d'isomères trans que nous voulons parler).

ANIONOTROPIE

RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES

POINTS D'ÉBULLITION (*)

Δ	γ éth.	α éth.	théor.		α sat.	Δ	α éth.	Δ	γ éth.	Δ	γ sat
I ALCOOLS											
0,86 0,23	?	?	21,56	Nitrile	94°	2	92°		?		125°
	?	23,41	23,27	Acide	141°	11	130°		?		?
	28,55	27,69	27,89	Méthylène	?		61°	57	118°		?
	32,53	32,30	32,51	Ethylène	167°	0	67°	58	125°		?
	?	37,13	37,13	Propylène	?		77°		?		?
II BROMURES											
0,60	?	?	27,80	Nitrile	?		63°	24	87°	7	94°
	?	?	29,51	Acide	93°		?		?		132°
	35,24	?	34,13	Méthylène	165°		?		87°	1	186°
	39,80	39,20	38,75	Ethylène	167°	5	72°	25	97°	1	196°
	44,52	?	43,37	Propylène	?		?		108°		?
III CHLORURES											
	?	24,98	24,90	Nitrile	142°	9	133°	40	73°	9	182°
	?	26,63	26,61	Acide	101°	2	99°	20	119°	2	117°
	?	31,35	31,23	Méthylène	145°	4	149°		?		175°
	?	36,06	35,85	Ethylène	157°	4	161°	31	192°	6	186°
	?	40,78	40,47	Propylène	182°	2	184°		?		197°
IV ACÉTINES											
0,55 0,52	?	30,91	30,81	Nitrile	183°	10	73°		?		237
	?	?	32,52	Acide	?		?		?		?
	37,80	37,25	37,14	Méthylène	?		83°	25	108°		?
	42,52	42,00	41,76	Ethylène	198°	11	89°	26	115°		?
	?	?	46,38	Propylène	?		?		?		?

(*) Les points d'ébullition sont donnés soit sous 15 mm. (valeurs soulignées) soit à la pression atmosphérique. On a admis, pour un même composé, que la différence des points d'ébullition sous ces deux pressions est de 100° et qu'à une différence de 1 mm. aux environs de 15 mm. correspond un écart de température de 1°.

PROTOTROPIE

Réfractions moléculaires .				Points d'ébullition			
Δ	α Crot.	α Vinylac.	Théor.	CHLORURES	α Vinylac.	Δ	α Croton trans
0,15 0,16	?	26,63	26,61	Acide	99°	13	112°
	?	24,98	24,90	Nitrile	133°	3	136°
	31,50	31,35	31,23	Méthylène	149°	9	158°
	36,22	36,06	35,85	Ethylène	161°	15	176°
	?	40,78	40,47	Propylène	73°	18	191°

TABLES BIBLIOGRAPHIQUES

1. LOWRY. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 35, p. 917, (1924).
2. BURTON et INGOLD. *Chem. Soc. Lond.*, 1928, p. 904.
3. PRÉVOST. *Annales Chim.* (10), t. 10, p. 147, (1928).
4. MEISENHEIMER. *Ann.*, 479, p. 217, (1930).
5. LESPIEAU. *C. R.*, t. 138, p. 1051, (1904).
6. BRAUN. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, p. 3167, (1930).
7. KIRRMANN et DOSQUE. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 53, p. 870, (1933).
8. BOUIS. *Annales Chim.*, (10), t. 10, p. 113, (1928).
9. VAN ROMBURGH. *Bull. Soc. Chim.*, (2), t. 41, p. 189, (1884).
10. VAN SLEEN. *R. T. C. Pays-Bas*, t. 21, p. 209, (1902).
11. TIFFENEAU. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 1, p. 1209, (1907).
12. CLAISEN et MORITZ. *Ber.*, 13, 2121, (1880).
13. PRÉVOST et KIRRMANN. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 49, p. 1357, (1931).
14. FITTIG. *Ann.*, 299, p. 1 à 49, (1898).
15. BAUDRENGHIEN. *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 31, p. 160.
16. PRÉVOST. *C. R.*, t. 187, p. 1053, (1928).
17. PRÉVOST. *C. R.*, t. 187, p. 946, (1928).
18. VAN ROMBURGH. *Bull. Soc. Chim.*, (2), t. 36, p. 556, (1881).
19. KIRRMANN. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 53, p. 295, (1933).
20. KIRRMANN et PACAUD. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 51, p. 727, (1932).
21. NOMURA. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 37, p. 1245, (1925).
22. DELABY et DUMOULIN. *C. R.*, t. 180, p. 1277, (1925).
23. LESPIEAU. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 33, p. 466, (1905).
24. LINNEWEH. *Ztschr. Phys. Chem.*, 176, 217.
25. PRÉVOST et KIRRMANN. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 49, p. 194, (1931).
26. KIRRMANN. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 53, p. 211, (1933).
27. Linstead. *J. Chem. Soc. Lond.*, 1927, p. 362 et 1932, p. 2454.
28. LOBRY DE BRUYN. *R. T. C. Pays-Bas*, t. 4, p. 221, (1884).
29. BOESEKEN. *R. T. C. Pays-Bas*, t. 35, p. 276, (1915).
30. ULTEE. *R. T. C. Pays-Bas*, t. 28, p. 248, (1908).

31. CURTIUS et FOERSTERLING. *J. Pr.*, (2), 51, 398.
 32. FAILLEBIN. *Annales Chim.*, (10), t. 4, p. 158, (1925).
 33. WILLSTAETER. *Ann.*, 378, 114, (1910).
 34. CARRIÈRE. *Annales Chim.*, (9), t. 17, p. 38, (1922).
 35. DARZENS. *C. R.*, t. 152, p. 1314, (1911).
 36. GAUTIER. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 49, p. 665, (1931).
 37. CHATTAWAY et IRVING. *J. Chem. Soc. Lond.*, 1929, 1038.
 38. ZEISEL. *M.*, 7, 368.
 39. LACOMBE. *C. R.*, t. 134, p. 772, (1902).
 40. LESPIEAU. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 33, p. 65, (1905).
 41. KAHLBAUM. *Ber.*, 12, 343, (1879).
 42. AUWERS. *Ann.*, 432, 46.
 43. LESPIEAU. *C. R.*, t. 130, p. 1411, (1900).
 44. FITTIG. *Ann.*, t. 283, p. 47, 69, 117, (1894).
 45. BERT. *C. R.*, t. 191, p. 332, (1930).
 46. LESPIEAU et WIEMANN. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 45, p. 628, (1929).
 47. LOWRY. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 36, p. 734, (1924).
 48. FICHTER. *Ann.*, t. 334, p. 201, (1904).
 49. WILL. *Ann.*, t. 135, p. 273.
 50. CLAUS. *Ann.*, t. 131, p. 58.
 51. PINNER. *Ber.*, t. 12, p. 2057, (1879).
 52. TIFFENEAU. *C. R.*, t. 139, p. 482, (1905).
 53. KLAGES. *Ber.*, t. 39 p., 2590, (1906).
 54. FICHTER. *J. Pr.*, (2), t. 74, p. 335.
 55. KLAGES. *Ber.*, t. 35, p. 2651, (1902).
 56. KLAGES. *Ber.*, t. 37, p. 2310, (1904).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : <i>Etude des isomérisations.</i>	
Généralités	4
CHAPITRE I. Réactions normales	6
CHAPITRE II. Réactions anormales par anionotropie	10
CHAPITRE III. Réactions anormales par prototropie	13
CHAPITRE IV. Conclusions. Etude théorique	22
DEUXIEME PARTIE : <i>Résultats expérimentaux.</i>	
CHAPITRE I. Matières premières.	
Nitrile vinylglycolique.....	39
Esters vinylglycoliques.....	44
Acide vinylglycolique.....	45
CHAPITRE II. Réactions normales.	
Acétylations des alcools.....	52
— des bromures.....	55
Saponification des acétines.....	57
— des bromures.....	62
Action de la diéthylamine sur les bromures.....	67
Chlorurations des alcools.....	68
Action de HCl sur les esters chlorés.....	74
CHAPITRE III. Réactions anormales par anionotropie.	
Bromuration des alcools.....	76
— des chlorures.....	83
Action de HCl sur les esters chlorés.....	84
CHAPITRE IV. Réactions anormales par prototropie.	
Prototropie dans les alcools.....	85
— dans les chlorures	91
Action de AgOH sur les esters chlorés.....	96
TABLE DES PRODUITS.....	103
APPENDICE	106
TABLES BIBLIOGRAPHIQUES.....	109

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :
L'inversion de Walden

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,
*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*
S. CHARLÉTY.

VU ET APPROUVÉ
Paris, le 21 décembre 1933.
*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*
Ch. MAURAIN.

